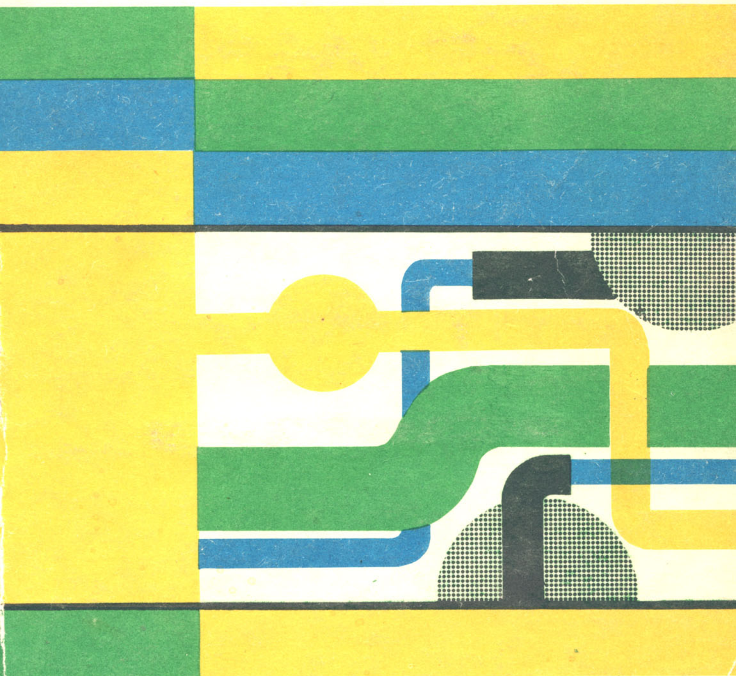
Dr. CORNELIA COSTIN
Dr. SANDA FĂTU
ADINA TOESCU

XI

Chimie

Manual pentru clasa a XI-a



Editura didactică și pedagogică
București — 1979

Dr. CORNELIA COSTIN
Dr. SANDA FĂTU
ADINA TOESCU



Chimie

MANUAL PENTRU CLASA a XI-a



Editura didactică și pedagogică
București

Manualul a fost elaborat pe baza programei aprobate de Ministerul Educației și Învățămîntului cu nr. 036757/1978

Capitolele 1 și parțial 3 au fost elaborate de *prof. gr. I.* ADINA TOESCU
Capitolele 2,4 și parțial 3 au fost elaborate de *lector* I.C.P.P.D. *Dr.* SANDA FĂTU
Capitolele 5. 6, 7, 8, 9 au fost elaborate de *conf.* I.C.P.P.D. *Dr.* CORNELIA COSTIN

Referenți: *prof. gr. I* OLGA PETRESCU, PLOIEȘTI
prof. gr. I DENISA BREAZU, CLUJ
prof. gr. I ELENA MAGEARU BUCUREȘTI

Redactor de carte: **Agneta Vartanovici**
Tehnoredactor: **Victoria Ghimiș**
Coperta: **Nicolae Sîrbu**

Cuprins

1

EFECTE ENERGETICE ÎN REACȚIILE CHIMICE

Una din cele mai importante probleme ale lumii contemporane o constituie producerea energiei necesare industriei și tehnicii actuale. Într-un viitor nu prea îndepărtat se prevede că principala sursă de energie a lumii o va constitui energia atomică. Pînă atunci, cea mai importantă sursă de energie o constituie energia degajată în reacțiile chimice. Astfel, din cantitatea totală de materiale supuse proceselor chimice, mai mult de jumătate, adică aproximativ $3 \cdot 10^9$ tone sînt consumate anual în întreaga lume pentru producerea de energie. Cantități uriașe de cărbune, cocs, țiței, gaze naturale și lemn supuse reacției chimice cu oxigenul, respectiv arderii, pun în libertate căldură care este transformată în lucru mecanic util. Spre exemplu, prin arderea unui kilogram de produse petroliere (benzină, motorină) se degajă 10 000—11 000 kcal, iar prin arderea unui kilogram de metan se degajă 13 250 kcal (1 calorie = 4,18 joule, 1 kcal = 1 000 calorii).

În același timp, tot energia eliberată în diferite reacții chimice explică viața, respectiv procesele biologice.

Chimia, una din științele naturii, după cum se cunoaște studiază fenomenele chimice atît din punct de vedere microscopic cît și macroscopic. În anii precedenți în învățarea chimiei s-a pus un accent deosebit pe: structura substanțelor, interacțiile ce apar între particulele constituente (atomi, ioni, molecule), proprietățile acestor substanțe determinate de tipul de interacție caracteristică. Într-o măsură mai mică s-a studiat aspectul macroscopic al fenomenelor chimice: degajare de căldură, schimbare de culoare, formare de precipitat etc.

În studiul sistemelor din punct de vedere macroscopic nu se ține seama de structura internă a acestora ci numai de mărimi măsurabile, ca: masă, volum, temperatură, presiune etc.

Prin sistem se înțelege un ansamblu de corpuri care poate fi delimitat convențional de mediul înconjurător și care în timpul evoluției se comportă ca un întreg. Starea unui sistem este definită prin totalitatea proprietăților lui măsurabile.

Sistemele pot fi omogene sau eterogene.

Sistemele omogene sînt cele în care orice porțiune, oricît de mică, are proprietăți identice cu restul sistemului. Spre exemplu: gazele, soluțiile. Putem spune că un sistem omogen este format dintr-o singură fază.

Prin fază se înțelege o porțiune dintr-un sistem, cu proprietăți identice în toată masa ei și separată de restul sistemului prin suprafețe de separare. De exemplu, soluția de zahăr este un sistem monofazic, deci un sistem omogen;

la fel aerul, un amestec de gaze. Sistemul ulei-apă este format din două faze, iar sistemul format din gheață-apă-vapori de apă este un sistem trifazic.

Aceste sisteme formate din două sau mai multe faze se numesc sisteme eterogene.

Aceste noțiuni sînt absolut necesare în înțelegerea studiului energetic al reacțiilor chimice.

1.1. Fenomene exoterme și endoterme

În general reacțiile chimice sînt însoțite de absorbție sau degajare de căldură, numită căldură de reacție, sau efect termic al reacției.

Experiența 1. În două pahare Erlenmeyer se iau cîte 50 ml apă distilată și în fiecare pahar se montează cîte un termometru, prin intermediul unui dop găurit. Se măsoară apoi temperatura în fiecare pahar. În primul pahar se introduc 10 g NaOH solid, iar în al doilea 10 g NH_4Cl solidă și se agită în ambele cazuri. Se măsoară temperatura soluțiilor obținute. Se constată că temperatura soluției în primul pahar crește, pe măsură ce are loc dizolvarea; în timp ce în cel de-al doilea pahar temperatura soluției scade.

Deci dizolvarea are loc cu degajare sau absorbție de căldură.

Experiența 2. Se iau într-o eprubetă floare de sulf și pilitură de fier în cantități stoechiometrice (raport de masă 4/7) și se încălzește amestecul. Se constată că după începerea reacției, chiar dacă se îndepărtează sursa de căldură, masa de reacție rămîne în continuare incandescentă, topind chiar sticla eprubetei. Aceasta se poate explica numai printr-o degajare mare de căldură.

Experiența 3. Într-un pahar Erlenmeyer se introduc 30 ml soluție hidroxid de bariu (0,4 N) și se măsoară temperatura soluției. Se adaugă apoi 20 ml soluție concentrată de sulfocianură de amoniu (1 N). După cîteva minute se simte un miros de amoniac și măsurînd temperatura soluției se constată că aceasta a scăzut. În această experiență sistemul a absorbit căldură din mediul înconjurător.

În concluzie, din punct de vedere al modului în care are loc schimbul de căldură cu mediul înconjurător reacțiile chimice pot fi de două feluri.

1. **Reacții exoterme** sau **exoenergetice** sînt reacțiile în care se degajă căldură. Spre exemplu, reacția de sinteză a sulfurii de fer sau dizolvarea hidroxidului de sodiu în apă sînt procese exoterme. Astfel, pentru reprezentarea corectă a fenomenului se scrie ecuația termochimică a reacției în care apare și căldura de reacție notată cu Q. De asemenea se notează și starea de agregare a reactanților și produșilor de reacție. Pentru starea solidă se folosește notația s; pentru starea lichidă notația l; pentru starea gazoasă notația g. Necesitatea de a indica starea de agregare rezidă în faptul că valoarea căldurii de reacție depinde de starea de agregare atît a reactanților cît și a produșilor. Pentru soluții apoase se folosește notația (aq).

Ecuația reacției sintezei sulfurii de fer, ținînd seama de efectul termic, este:

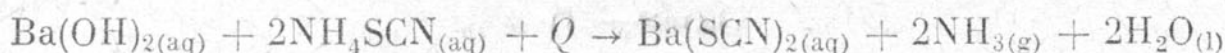


$$Fe_{(s)} + S_{(s)} \rightarrow FeS_{(s)} + Q$$

Căldura de reacție în acest caz este notată cu $+Q$, deoarece aceasta poate fi considerată ca fiind un produs al reacției.

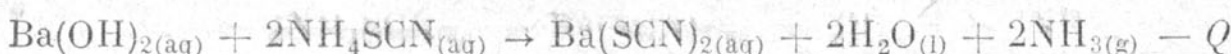
2. **Reacții endoterme** sau **endoenergetice** sînt reacțiile în care se absoarbe căldură. De exemplu, reacția dintre hidroxidul de bariu și sulfocianura de amoniu sau dizolvarea clorurii de amoniu în apă sînt procese endoterme.

Ecuația termochimică a reacției din experiența 3 se poate scrie:



$$Ba(OH)_{2(aq)} + 2NH_4SCN_{(aq)} + Q \rightarrow Ba(SCN)_{2(aq)} + 2NH_{3(g)} + 2H_2O_{(l)}$$

în care căldura de reacție apare ca un participant la reacție, ca un reactant, fiind scrisă în membrul stîng al ecuației. În mod obișnuit, căldura de reacție se trece în membrul drept al ecuației și în reacțiile endoterme, astfel că ecuația reacției devine:



$$Ba(OH)_{2(aq)} + 2NH_4SCN_{(aq)} \rightarrow Ba(SCN)_{2(aq)} + 2H_2O_{(l)} + 2NH_{3(g)} - Q$$

Exemplele date pînă acum ridică unele probleme, și anume:

— ce cantitate de căldură poate fi degajată sau absorbită într-o reacție chimică;

— de unde provine această căldură;

— în ce condiții energetice poate avea loc o reacție chimică.

La toate aceste întrebări răspunde *termochimia.*

Termochimia, ramură a chimiei, se ocupă cu studiul efectelor calorice ce însoțesc reacțiile chimice.

Teme. *1)* Într-o capsulă puneți o cantitate mică de oxid de calciu, iar deasupra adăugați cîteva cristale de iod. Cu o pipetă lăsați să cadă cîteva picături de apă peste substanțele solide. Observați ce fenomene au loc și explicați de ce se degajă vapori violeți? Ce fel de reacție este stingerea varului? Scrieți ecuația termochimică a reacției.

2) Într-o eprubetă introduceți o soluție de azotat de argint. Măsurați temperatura soluției și apoi introduceți o bucățică de bandă de magneziu. Urmăriți variația de temperatură și scrieți ecuația termochimică a reacției.

1.2. Căldura de reacție

1.2.1. Energia internă

Experiențele executate în laborator, precum și numeroasele procese utilizate în tehnologia chimică arată că sistemele care suferă transformări chimice se încălzesc sau se răcesc. Pentru a fi menținute la temperatură constantă aceste sisteme trebuie să cedeze respectiv să preia căldură de la mediul exterior.

Experiență. Într-o eprubetă se introduce o granulă de zinc peste care se adaugă o soluție diluată de acid clorhidric. Se constată că eprubeta se încălzește cedînd căldură mediului exterior *și* că are loc o degajare de hidrogen.

Deci pe lîngă efectul termic al reacției se constată o modificare a volumului. Luînd în considerare 1 mol de zinc, reacția acestuia produce degajarea unui mol de hidrogen care la temperatura camerei (27°C) dezlocuiește un volum de 24 l aer. Prin aceasta sistemul efectuează un lucru mecanic de expansiune.

Variația totală a energiei sistemului se datorește atît schimbului de căldură cît și lucrului mecanic de expansiune. Intersecția sistemului cu mediul înconjurător este prezentată schematic în figura 1.1.

Lucrul L, efectuat de sistem, se evaluează astfel:

$$L = -F \cdot \Delta l,$$

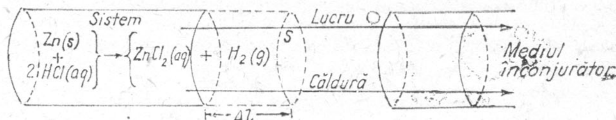


Fig. 1.1

unde F este forța iar Δl deplasarea. Semnul minus intervine deoarece sistemul cedează energie sub formă de lucru. Înmulțind și împărțind cu S (aria), relația devine:

$$L = -\frac{F}{S} \cdot \Delta l \cdot S.$$

Ținînd seama de definiția presiunii, $p = \frac{F}{S}$, precum și de faptul că variația de volum $\Delta V = S \cdot \Delta l$, se obține:

$$L = -p\Delta V.$$

Dar din legea gazelor perfecte:

$$p\Delta V = \Delta nRT,$$

unde pentru exemplul nostru: $\Delta n = 1$ mol, $T = 300°K$, $R = 2$ cal/grad · mol, se poate calcula:

$$L = -1 \text{ mol} \cdot 2 \text{ cal/mol} \cdot \text{grad} \cdot 300° \text{ K} = -600 \text{ cal} = -0{,}6 \text{ kcal}.$$

Căldura cedată de sistem (notată de asemenea cu semnul minus) se poate măsura cu ajutorul calorimetrului, obținîndu-se 36,4 kcal.

Variația totală a energiei sistemului, denumită energie internă și notată cu ΔU, se obține prin însumarea lucrului de expansiune L și a căldurii Q:

$$\Delta U = L + Q.$$

Sau, ținînd seama de expresia lucrului de expansiune

$$\Delta U = Q - p\Delta V,$$

pentru sistemul considerat

$$\Delta U = -0{,}6 - 36{,}4 = -37{,}0 \text{ kcal}.$$

Valoarea absolută a energiei interne într-o anumită stare (U_1) nu se poate evalua. Sînt accesibile determinărilor numai variațiile acesteia, cînd sistemul trece într-o altă stare energetică, $U_2 \cdot (\Delta U = U_2 - U_1)$.

Variația energiei interne a unui sistem este egală cu suma variației energiei interne a elementelor ce alcătuiesc sistemul.

Energia internă, lucrul mecanic și căldura se măsoară în aceleași unități. În S.I. unitatea pentru energie este joule, în termochimie se folosește frecvent o unitate tolerată: *caloria*. Măsurători precise au arătat că sînt necesari 4,185 jouli pentru a ridica temperatura unui gram de apă cu 1° de la 14,5° C la 15,5° C. Această cantitate de energie poartă denumirea de calorie.

Variația energiei interne are loc ca urmare a variației energiei de translație ($\Delta U_{trans.}$), de vibrație ($\Delta U_{vibr.}$) și de rotație (ΔU_{rotat}) a particulelor constituente ale sistemului, precum și a variației energiilor de legătură intramoleculară (ΔU_{intra}) și intermoleculară (ΔU_{inter}). Deci se poate scrie:

$$\Delta U = \Delta U_{trans.} + \Delta U_{vibr.} + \Delta U_{rot.} + \Delta U_{intra} + \Delta U_{inter.}$$

Primii trei termeni definesc energia termică a sistemului, iar ultimii doi termeni definesc energia de legătură. Termenul ΔU_{intra} reprezintă energia necesară pentru a rupe legăturile dintre atomii care alcătuiesc molecula, iar $\Delta U_{inter.}$ se referă la interacțiile dintre molecule.

În figura 1.2 sînt reprezentate cele trei forme de mișcare ale particulelor care intră în structura moleculelor: de translație (*a*), de rotație (*b*), de vibrație (*c*) — particularizat la molecula de H_2O.

În stare gazoasă, toate cele trei forme de mișcare sînt posibile, energia cinetică a moleculei fiind egală cu suma energiilor caracteristice celor trei forme de mișcare. În stare lichidă, libertatea de mișcare a moleculelor scade,

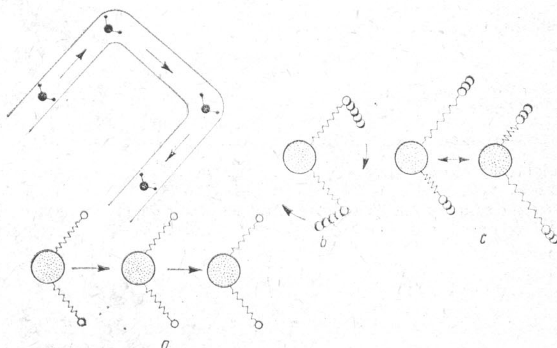


Fig. 1.2. Modelarea mișcării unei molecule de apă:
a — *mișcare de translație;* b — *mișcare de rotație;* c — *mișcare de vibrație.*

iar în stare solidă mișcarea se reduce la vibrația moleculei în jurul unei poziții fixe, deci și energia cinetică scade.

Reacțiile chimice se pot efectua, practic, la volum constant sau la presiune constantă.

Dacă reacţiile au loc *la volum constant*, variaţia de volume va fi egală cu zero ($\Delta V = 0$), deci lucrul mecanic de expansiune va fi nul.

$$L = p\Delta V = 0$$

Ca urmare, în astfel de cazuri variaţia energiei interne este egală cu căldura de reacţie:

$$\Delta U = Q_v$$

La volum constant, căldura absorbită de sistem serveşte exclusiv la creşterea energiei sale interne.

Marea majoritate a reacţiilor chimice au, însă, loc *la presiune constantă*.

În condiţii izobare (p = constant) expresia variaţiei energiei interne $\Delta U = Q - p \cdot \Delta V$ se poate scrie:

$$\Delta U = Q - \Delta(p \cdot V)$$

de unde

$$Q_p = \Delta U + \Delta(pV), \text{ sau}$$

$$Q_p = \Delta(U + pV)$$

Paranteza, reprezentînd însumarea energiei interne cu lucrul necesar ocupării de către sistem a volumului său propriu la presiunea constantă, se numeşte *entalpie* şi se notează cu H. Deci, prin definiţie,

$$H = U + pV.$$

Cu această notaţie expresia căldurii de reacţie la presiune constantă devine:

$$Q_p = \Delta H.$$

În concluzie, căldura de reacţie, în cazul reacţiilor chimice la presiune constantă, este egală cu variaţia de entalpie a sistemului, adică cu diferenţa dintre entalpia finală a sistemului şi entalpia iniţială a acestuia.

$$\Delta H = H_{\text{produşi de reacţie}} - H_{\text{reactanţi}}$$

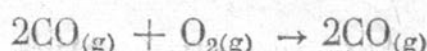
Să considerăm reacţia de oxidare a monoxidului de carbon



$$CO_{(g)} + 1/2\ O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$$

— dacă reacţionează un mol de monoxid de carbon cu 1/2 mol oxigen, căldura de reacţie este $\Delta H_1 = -67{,}6$ kcal;

— dacă reacţionează doi moli de monoxid de carbon cu un mol de oxigen, căldura de reacţie este $\Delta H_2 = -135{,}2$ kcal şi corespunde reacţiei:



$$2CO_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{(g)}$$

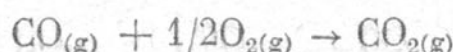
Prin urmare, într-o reacţie chimică variaţia de entalpie este funcţie de numărul de moli al fiecărui component participant la reacţie. Generalizînd se poate scrie:

$$\boxed{\Delta H = \sum n_p H_p - \sum n_r H_r}$$

în care: n_p = numărul de moli ai produșilor de reacție,
H_p = entalpiile produșilor de reacție,
n_r = numărul de moli ai reactanților,
H_r = entalpiile reactanților.

1.2.2. Variația de entalpie în reacțiile exoterme

Așa cum am arătat mai sus, în reacția de ardere a monoxidului de carbon se degajă o cantitate mare de căldură: 67,6 kcal



$$CO_{(g)} + 1/2O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$$

Pentru această reacție, variația de entalpie va fi:

$$\Delta H = H_{CO_{2(g)}} - (H_{CO_{(g)}} + 1/2H_{O_{2(\,)}}) = -67{,}6 \text{ kcal}$$

de unde rezultă că:

$$H_{CO_{2(g)}} < H_{CO_{(g)}} + 1/2H_{O_{2(g)}}$$

Deci reacțiile exoterme sînt reacțiile în care entalpia totală a reactanților este mai mare decît entalpia totală a produșilor de reacție (fig. 1.3), variația de entalpie fiind mai mică decît zero,

$$\Delta H < 0.$$

Diferența de entalpie este căldura de reacție cedată mediului înconjurător.

Toate sistemele în care au loc transformări, deci și reacții chimice, au tendința de a trece într-o stare cu energie minimă. În consecință, marea majoritate a reacțiilor chimice care se produc spontan sînt reacții exoterme, în care $\Delta H < 0$.

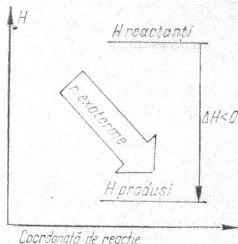


Fig. 1.3. Variația entalpiei de reacție în procesele exoterme.

1.2.3. Variația de entalpie în reacțiile endoterme

În reacția de obținere a gazului de sinteză prin trecerea vaporilor de apă peste cărbune la 600°C, se absoarbe continuu căldură. Experimental s-a măsurat că pentru obținerea unui mol de oxid de carbon și a unui mol de hidrogen sînt absorbite 31,4 kcal.

Reacția care are loc este:



$$H_2O_{(g)} + C_{(s)} \rightarrow CO_{(g)} + H_{2(g)},$$

iar variația de entalpie a sistemului va fi:

$$\Delta H = (H_{CO_{(g)}} + H_{H_{2(g)}}) - (H_{H_2O_{(g)}} + H_{C_{(s)}}) = 31{,}4 \text{ kcal}$$

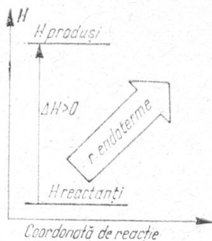


Fig. 1.4. Variaţia entalpiei de reacţie în procesele endoterme.

de unde rezultă:

$$H_{CO_{(g)}} + H_{H_{2(g)}} > H_{H_2O_{(g)}} + H_{C_{(s)}}$$

Prin urmare, reacţiile endoterme sînt reacţiile în care entalpia totală a reactanţilor este mai scăzută decît cea a produşilor de reacţie şi deci variaţia de entalpie este mai mare ca zero (fig. 1.4).

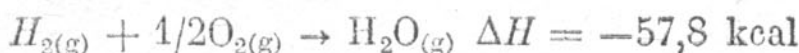
$$\Delta H > 0$$

În aceste reacţii, entalpia totală a sistemului creşte. Diferenţa de entalpie corespunde căldurii absorbite din mediul înconjurător, sub formă de căldură de reacţie.

1.2.4. Căldura de formare

Entalpia unei substanţe corespunde căldurii de formare a acesteia. Variaţia de entalpie a sistemului în reacţia de sinteză a unui mol de substanţă din elementele componente este chiar *căldura de formare.*

Spre exemplu, în reacţia de sinteză a unui mol de apă din elemente componente, variaţia de entalpie este —57,8 kcal.



$$H_{2(g)} + 1/2O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(g)} \quad \Delta H = -57{,}8 \text{ kcal}$$

Această cantitate de căldură degajată la sinteza unui mol de substanţă, în cazul nostru apă, se numeşte entalpie de formare şi se notează H_f. Cum variaţia de entalpie a reacţiei este

$$\Delta H = H_{H_2O_{(g)}} - (H_{H_{2(g)}} + 1/2H_{O_{2(g)}}) = H_f$$

Deoarece $H_{H_2O_{(g)}}$ reprezintă căldura de formare H_f, suma $H_{H_{2(g)}} + 1/2\ H_{O_{2(g)}}$ trebuie să fie egală cu zero. Deci:

$$1/2H_{O_{2(g)}} = -H_{H_{2(g)}}$$

Convenţional, entalpia unui element este considerat zero.

Entalpia de formare sau căldura de formare a unei substanţe depinde de condiţiile în care se găseşte substanţa. În scopul utilizării lor în calcul, se iau în consideraţie valorile entalpiilor de formare în aceleaşi condiţii.

Pentru a obţine mărimi echivalente compuşii şi elementele în stare pură din care acestea se formează sînt luaţi convenţional în starea standard, adică la presiunea de 1 atm şi o temperatură de 25°C. Dacă o substanţă există sub mai multe stări alotrope, ca stare standard se alege forma cea mai stabilă. În cazul soluţiilor, ca stare standard se consideră soluţiile de concentraţie 1 molar. Entalpiile de formare standard se notează cu H_f^0, se exprimă în kcal/mol şi sînt date în tabelul 1.1.

Tabel 1.1

Entalpia de formare standard H_f^0

Compusul	H_f^0 (kcal/mol)	Compusul	H_f^0 (kcal/mol)
Al(s)	0	$CH_3OH(g)$	−48,08
$Al_2O_3(s)$	−399,09	$C_2H_5OH(g)$	−56,63
$Br_2(g)$	7,34	CO(g)	−26,42
$Br_2(l)$	0	$CO_2(g)$	−94,05
Ca(s)	0	$H_2(g)$	0
C(g)	171,7	HBr(g)	− 8,66
C(grafit)	0	HCl(g)	−22,06
$CaCO_3(s)$	−288,45	HI(g)	6,20
CaO(s)	−151,9	$H_2O(g)$	−57,80
$Cl_2(g)$	0	$H_2O(l)$	−68,32
$CH_4(g)$	− 17,9	$H_2O_2(l)$	−44,88
$C_2H_2(g)$	54,19	$I_2(g)$	14,88
$C_2H_4(g)$	12,50	$I_2(s)$	0
$C_2H_6(g)$	− 20,24	$N_2(g)$	0
$C_3H_6(g)$	4,88	$NH_3(g)$	−11,04
$C_3H_8(g)$	− 24,82	$N_2O(g)$	19,49
$C_4H_{10}(g)$	− 29,81	NO(g)	21,6
$C_5H_{12}(g)$	− 35	$NO_2(g)$	8,09
$C_5H_{12}(l)$	− 41,36	$N_2O_4(g)$	2,31
$C_6H_6(g)$	19,82	$O_2(g)$	0
$C_6H_6(l)$	11,72	$O_3(g)$	34
$C_6H_{12}(l)$	− 9,96	S(s)	0
$C_6H_{14}(g)$	− 39,96	Si(s)	0
$C_6H_{14}(l)$	− 47,52	$SiO_2(s)$	−205,4
$Ca(OH)_2$	−236	$SO_2(g)$	−70,96
		$SO_3(g)$	−94,45

În funcție de valoarea căldurii de formare a diferitelor substanțe se pot trage concluzii asupra stabilității substanțelor. Astfel, întrucît în reacția de sinteză a apei se degajă căldură, înseamnă că energia potențială a sistemului scade și, conform principiului minimului de energie, sistemul trece într-o stare mai stabilă, $H^0_{fH_2O} < 0$.

În reacția de sinteză a acidului iodhidric:



$$1/2H_{2(g)} + 1/2I_{2(g)} \rightleftharpoons HI_{(g)} \qquad \Delta H = 6,2 \text{ kcal}$$

deci $H^0_{fHI_{(g)}} = 6,2$ kcal/mol.

Reacția de formare a acidului iodhidric este endotermă și deci entalpia acidului iodhidric este mai mare ca a elementelor din care se formează. Sistemul este mai puțin stabil, deoarece HI s-a obținut cu absorbție de căldură din mediul înconjurător.

În concluzie, o substanță este cu atît mai stabilă cu cît entalpia ei de formare este mai mică.

Teme. *1)* Calculați variația de entalpie a reacției de stingere a varului (tema 1 de la pag. 7) și reprezentați grafic pe baza datelor din tabelul 1.1.

2) Comparînd entalpiile de formare standard din tabelul 1.1 ale următorilor oxizi: $H_2O(g)$, $SO_2(g)$, NO(g), $CO_2(g)$, aranjați-i în ordinea descrescătoare a stabilității lor și scrieți ecuațiile termochimice ale reacțiilor de formare ale acestora.

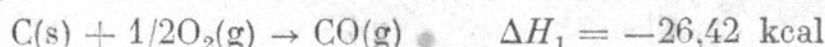
1.2.5. Legea lui Hess

În reacția de oxidare completă a grafitului (ardere) pentru un mol de substanță s-a determinat experimental o degajare de căldură de 94,05 kcal.



$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H = -94{,}05 \text{ kcal}$$

Aceeași cantitate de grafit (1 mol) prin oxidare numai pînă la monoxid de carbon produce o degajare de 26,42 kcal.



$$C(s) + 1/2O_2(g) \rightarrow CO(g) \qquad \Delta H_1 = -26{,}42 \text{ kcal}$$

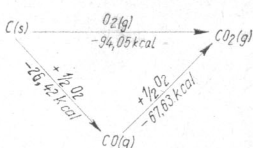


Fig. 1.5. Schema reacției de obținere a CO_2.

Experimental s-a măsurat căldura de reacție și la oxidarea unui mol de monoxid de carbon:



$$CO(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$$

$$\Delta H_2 = -67{,}63 \text{ kcal}$$

Schematic, cele trei reacții se pot reprezenta ca în figura 1.5.

Se observă că suma celor două călduri de reacție, de oxidare parțială a grafitului și de oxidare a monoxidului de carbon, reprezintă tocmai căldura de ardere (oxidare completă) a unui mol de grafit, și anume că:

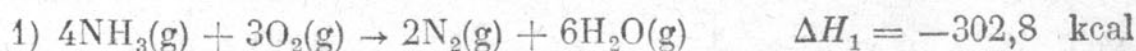
$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H.$$

Date experimentale confirmă că la obținerea unui mol de dioxid de carbon se degajă 94,05 kcal, indiferent dacă reacția are loc direct, pornind de la elemente (C și O_2) sau dacă reacția are loc în două etape, intermediar obținîndu-se monoxid de carbon.

În 1840, fizicianul rus G.H. Hess, în urma unor experiențe și a studierii din punct de vedere termochimic a unor reacții chimice, a emis o lege, numită *legea lui Hess: căldura absorbită sau degajată într-o reacție chimică este constantă și este determinată numai de starea inițială și de starea finală a sistemului, indiferent de calea urmată de reacție.*

Prin urmare, dacă o reacție are loc în mai multe etape, suma algebrică a căldurilor de reacție este egală cu căldura totală a reacției.

Această lege are o mare aplicabilitate practică, întrucît permite calcularea căldurilor de formare a unor substanțe care nu se pot obține direct prin sinteză din elemente, sau a căldurilor de reacție ale unor reacții ce au loc în condiții foarte dificile și care, practic, nu se pot măsura. Spre exemplu, pentru calculul căldurii de formare a amoniacului se poate pleca de la următoarele reacții ale căror variații de entalpie se cunosc:



1) $4NH_3(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2N_2(g) + 6H_2O(g) \qquad \Delta H_1 = -302{,}8 \text{ kcal}$



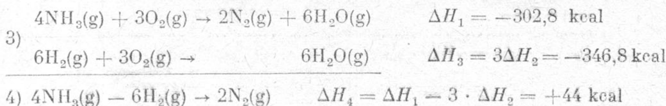
2) $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g) \qquad \Delta H_2 = -115{,}6 \text{ kcal}$

Căldura de formare a amoniacului reprezintă, după cum am văzut, variația de entalpie a reacției:



$$1/2N_2(g) + 3/2H_2(g) \rightarrow NH_3(g) \qquad \Delta H = ?$$

Se observă că triplînd reacția (2) și scăzînd-o din reacția (1):



$$3)\quad \begin{array}{lll} 4NH_3(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2N_2(g) + 6H_2O(g) & \Delta H_1 = -302{,}8 \text{ kcal} \\ 6H_2(g) + 3O_2(g) \rightarrow \qquad\qquad 6H_2O(g) & \Delta H_3 = 3\Delta H_2 = -346{,}8 \text{ kcal} \end{array}$$

$$4)\quad 4NH_3(g) - 6H_2(g) \rightarrow 2N_2(g) \qquad \Delta H_4 = \Delta H_1 - 3 \cdot \Delta H_2 = +44 \text{ kcal}$$

Dar ecuația (4) poate fi scrisă:



$$5)\quad 2N_2(g) + 6H_2(g) \rightarrow 4NH_3(g) \qquad \Delta H_5 = -44 \text{ kcal}$$

Se observă că valoarea entalpiei reacției (5) reprezintă căldura de formare a 4 moli $NH_3(g)$. Pentru un mol de gaz valoarea entalpiei va fi de 4 ori mai mică, adică



$$1/2\ N_2 + 3/2\ H_2(g) \rightarrow NH_3(g) \qquad \Delta H = -11 \text{ kcal}$$

1.2.5.1- *Consecințele legii lui Hess*

a) Să considerăm reacțiile de formare și respectiv de descompunere a sulfurii de carbon:



$$C(s) + 2S(s) \rightarrow CS_2(l) \qquad \Delta H_1 = +21 \text{ kcal/mol}$$

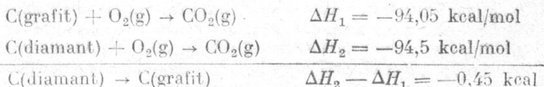
$$CS_2(l) \rightarrow C(s) + 2S(s) \qquad \Delta H_2 = -21 \text{ kcal/mol}$$

Se constată că $\Delta H_1 = -\Delta H_2$.

Deci în reacțiile reversibile căldura reacției directe este egală cu căldura reacției inverse (legea Lavoisier-Laplace).

b) Dacă în două reacții chimice se pornește de la două stări inițiale diferite și se ajunge la aceeași stare finală, diferența dintre căldurile de reacție ale celor două reacții reprezintă tocmai căldura absorbită sau degajată la trecerea dintr-o stare în alta. Spre exemplu, pentru formarea unui mol de CO_2 dintr-un mol de carbon grafit se degajă 94,05 kcal, iar dacă se pornește de la diamant se degajă 94,5 kcal.

Diferența de 0,45 kcal reprezintă variația de entalpie la transformarea diamantului în grafit.



$$C(grafit) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H_1 = -94{,}05 \text{ kcal/mol}$$

$$C(diamant) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H_2 = -94{,}5 \text{ kcal/mol}$$

$$C(diamant) \rightarrow C(grafit) \qquad \Delta H_2 - \Delta H_1 = -0{,}45 \text{ kcal}$$

Aceasta este redată prin diagrama nivelelor entalpiilor sistemului în diferite stări (fig. 1.6).

c) Dacă în două reacții chimice se pornește de la aceeași stare inițială și se ajunge la două stări finale diferite, diferența dintre căldurile de reacție ale celor două reacții reprezintă tocmai variația de entalpie la transformarea unei stări finale în cealaltă.

Spre exemplu, dacă se hidrogenează un mol de acetilenă, obținîndu-se un mol de etenă și respectiv, în altă reacție, un mol de etan, în prima reacție se degajă

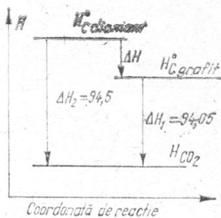


Fig. 1.6. Diagrama entalpiilor de reacție utilizate în calcularea entalpiei la transformarea C(diamant) la C(grafit)

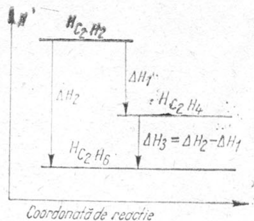
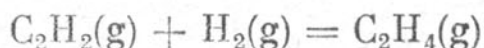
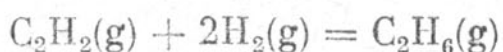


Fig. 1.7. Diagrama variației de entalpii de reacție, folosită pentru calculul entalpiei reacției de hidrogenerare a etenei la etan.

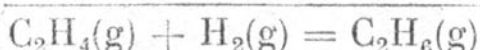
41,69 kcal, iar în cea de-a doua se degajă 74,43 kcal. S-a măsurat experimental că la hidrogenarea unui mol de etenă se degajă 32,7 kcal, adică tocmai diferența dintre cele două călduri de reacție:



$$C_2H_2(g) + H_2(g) = C_2H_4(g) \qquad \Delta H_1 = -41,69 \text{ kcal}$$



$$C_2H_2(g) + 2H_2(g) = C_2H_6(g) \qquad \Delta H_2 = -74,43 \text{ kcal}$$



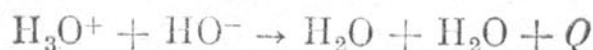
$$C_2H_4(g) + H_2(g) = C_2H_6(g) \qquad \Delta H_3 = \Delta H_2 - \Delta H_1 = -32,7 \text{ kcal}$$

Aceasta este reprezentată prin diagrama din figura 1.7.

d) Căldură de dizolvare. Căldură de neutralizare. Experimental am arătat că o serie de fenomene fizice și chimice sînt însoțite de absorbție sau degajare de căldură.

La dizolvarea unei substanțe într-un solvent apare un efect termic. Cantitatea de căldură degajată sau absorbită la dizolvarea unui mol de substanță într-o cantitate foarte mare de solvent se numește căldură molară de dizolvare.

Reacția de neutralizare a unui acid tare cu o bază tare este descrisă de ecuația:



$$H_3O^+ + HO^- \rightarrow H_2O + H_2O + Q$$

deoarece atît acidul cît și baza sînt complet ionizați în soluții diluate.

Prin căldură de neutralizare se înțelege cantitatea de căldură degajată cînd un ion-gram de hidroniu reacționează în soluție diluată cu un ion-gram de ioni hidroxid pentru a forma o moleculă-gram de apă. Căldura de neutralizare a acizilor tari cu bazele tari în soluție apoasă diluată nu depinde de natura reactanților și este totdeauna egală cu −13,7 kcal/echivalent de acid sau bază.

Experiențe

A. DETERMINAREA CĂLDURII DE DIZOLVARE A NaOH

1. *Aparatură necesară:*

— termometru,
— calorimetru (sau pahar din material plastic),
— fiolă de cîntărire,

— pahar Berzelius 250 ml,
— balanță și cutie cu mase etalon,
— cilindru gradat.

Substanțe necesare:
— NaOH solid,
— apă distilată.

2. *Mod de lucru.* Se măsoară exact 200 ml apă distilată și se introduc într-un calorimetru sau într-un pahar cu pereții termoizolatori. Se agită cu un termometru, pînă la temperatura constantă, pe care o măsurați cît mai exact (t_0).

Se cîntăresc la balanță, cu precizie de două zecimale 2 g NaOH, într-o fiolă de cîntărire. Se trece tot hidroxidul de sodiu în calorimetru și se agită pînă la dizolvarea completă. Se măsoară temperatura, notînd cea mai ridicată temperatură atinsă (t_1).

3. *Calculul* efectului termic la dizolvare:

a) Diferența de temperatură a soluției:

$$\Delta t = t_1 - t_0 = \ldots$$

b) Căldura absorbită de soluție se calculează conform relației:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta t$$

considerați $c = 1$ cal/g°C și ρsol ≈ 1 g/cm³

c) Masa de NaOH cîntărită: $m_{NaOH} = \ldots$

$$m_{soluție} = m_{NaOH} + 200 \cdot \rho = \ldots$$

d) Număr moli NaOH

$$n_{NaOH} = \frac{m_{NaOH}}{M} = \frac{m_{NaOH}}{40} = \frac{?}{40}$$

e) Căldura degajată la dizolvarea unui mol de NaOH

$$\frac{Q}{n_{NaOH}} = \Delta H$$

B. DETERMINAREA CĂLDURII DE NEUTRALIZARE A NaOH SOLID CU O SOLUȚIE DE HCl

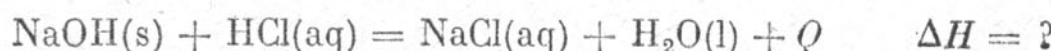
1. *Aparatura* este aceeași ca la lucrarea precedentă.

Substanțe necesare: NaOH solid,

HCl 0,25 M.

2. *Modul de lucru* este identic cu cel din lucrarea A, utilizînd în locul apei distilate 200 ml HCl 0,25 M.

3. *Calculul* efectului termic al reacției de neutralizare



$$NaOH(s) + HCl(aq) = NaCl(aq) + H_2O(l) + Q \qquad \Delta H = ?$$

a) Diferența de temperatură a soluției:

$$\Delta t = t_1 - t_0 = \ldots$$

în care: t_1 = temperatura maximă a soluției după adăugarea NaOH(s)
t_0 = temperatura inițială a soluției de HCl

b) Căldura absorbită de soluție:

$$Q = mc(t_1 - t_0) =$$

c) Masa de NaOH: masa fiolei + NaOH = ...

masa fiolei goale = ...

masa NaOH = ...

d) Numărul de moli NaOH

$$n_{NaOH} = \frac{m_{NaOH}}{40} = ...$$

e) Variația de entalpie pentru 1 mol de NaOH solid la neutralizarea completă cu o soluție de HCl

$$\Delta H = \frac{Q}{n_{NaOH}}$$

C. **DETERMINAREA CĂLDURII DE NEUTRALIZARE A UNEI SOLUȚII DE NaOH CU O SOLUȚIE DE HCl**

1. *Aparatura* este aceeași ca la lucrările A și B.
Substanțe necesare: soluție HCl 0,5 M; soluție NaOH 0,5 M.
2. *Mod de lucru.* Se măsoară exact 100 ml soluție HCl 0,5 M și se introduc într-un pahar cu pereții termoizolanți. Separat, într-un pahar Berzelius se iau 100 ml soluție NaOH 0,5 M. Se aduc ambele soluții la aceeași temperatură (temperatura camerei) care se măsoară cît mai exact (t_0). Se adaugă soluția de NaOH peste cea de HCl. Se agită cu termometrul și se măsoară temperatura maximă atinsă (t_1).
3. *Calculul* efectului termic al reacției de neutralizare:



$$(Na^+ + OH^-) + (H^+ + Cl^-) = Na^+ + Cl^- + H_2O + Q \qquad \Delta H = ?$$

a) Diferența de temperatură a soluției:

$$\Delta t = t_1 - t_0 = ...$$

b) Căldura absorbită de soluție:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta t =$$

c) Numărul de moli NaOH:

$$n_{NaOH} = [NaOH] \cdot V_{sol \cdot NaOH} = 0{,}5 \text{ moli/l} \cdot 0{,}1 \text{ l} = 0{,}05 \text{ moli NaOH}$$

d) Căldura degajată la neutralizarea unui mol de NaOH în soluție

$$\Delta H = \frac{Q}{n_{NaOH}} = ?$$

4. *Întrebări și concluzii*

— Comparați valorile obținute pentru ΔH în cele trei experiențe;
— găsiți o relație între cele trei mărimi;
— ce lege se verifică prin cele trei lucrări executate mai sus?

1.2.6. Relația între variația de entalpie și energia de legătură

Așa cum s-a mai arătat, entalpia de formare este o măsură a stabilității substanțelor, respectiv a forțelor de atracție între atomii ce formează moleculele acestora.

Variațiile de energie care însoțesc reacțiile chimice se datoresc ruperii legăturilor dintre atomii reactanților și formării de noi legături chimice între aceștia.

În reacția de descompunere a apei în elemente, legăturile H—O se rup, în același timp formîndu-se legături H—H și O—O.

În general, ruperea (desfacerea) legăturilor chimice este însoțită de absorbție de energie, deci este un fenomen endoterm. Formarea de legături chimice este un fenomen exoterm, ce are loc cu degajare de energie.

Considerînd disocierea termică a unei molecule de apă în atomii componenți, procesul poate avea loc în două etape.

Prima etapă:



$$H_2O(g) \rightarrow H(g) + OH(g) \qquad \Delta H = 119,9 \text{ kcal}$$

iar a doua etapă:



$$OH(g) \rightarrow H(g) + O(g) \qquad \Delta H = 101,2 \text{ kcal}$$

Se observă că pentru ruperea celei de-a doua legături O—H energia absorbită este mai mică decît energia absorbită la ruperea primei legături. Aceste două valori reprezintă cele două energii de disociere.

În cazul moleculelor poliatomice, energia de legătură nu este egală cu energia de disociere, ci ea reprezintă o valoare medie a energiilor de disociere. Energia de legătură O—H este valoarea medie a energiilor de disociere a celor două legături O—H din molecula de apă. Deci pentru fiecare legătură O—H

$$\epsilon_{OH} = \frac{119,9 + 101,2}{2} = 110,6 \text{ kcal/mol}$$

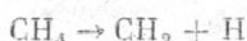
După cum am văzut, energia de disociere este energia necesară ruperii unei legături date dintr-un anumit compus, în timp ce energia de legătură este media energiilor de disociere pentru un anumit tip de legătură. Energia de legătură în diferiți compuși poate avea valori diferite dar apropiate. Spre exemplu, energia legăturii O—H în apă este de 110 kcal/mol și de 102 kcal/mol în alcool. În calcule se utilizează de obicei o medie a acestora.

Tabel 1.2

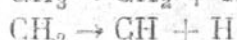
Energii de legătură

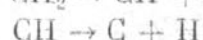
Legătura	ϵ(kcal/mol)	Legătura	ϵ(kcal/mol)
C—C (grafit)	171,7		
C—C	80	I—I	36
C=C	145	H—F	135
C≡C	194	H—Cl	103
C—I	57	H—Br	88
C—Br	66	H—I	71
C—Cl	78	H—H	103
C—F	116	N—H	92
C—H	99	N—N	37
C—N	70	N≡N	225
C≡N	212	N=O	150
C—O	82	O—H	109
C=O	173	O—O	33
C≡O	256	O=O	117
F—F	38	S—H	85
Cl—Cl	57	Si—H	76
Br—Br	46	Si—Cl	87

Temă. Calculați energia de legătură C—H din următoarele date:


$CH_4 \rightarrow CH_3 + H$ $\Delta H_1 = 103$ kcal/mol de CH_4


$CH_3 \rightarrow CH_2 + H$ $\Delta H_2 = 89$ kcal/mol CH_3


$CH_2 \rightarrow CH + H$ $\Delta H_3 = 123$ kcal/mol CH_2


$CH \rightarrow C + H$ $\Delta H_4 = 81$ kcal/mol CH

Cunoscînd energia necesară ruperii tuturor legăturilor existente într-un mol de substanță, precum și energia de legătură a unui anumit tip de legătură, se poate calcula energia de legătură pentru alte tipuri de legături, existente în moleculă.

Spre exemplu, energia de disociere a tuturor legăturilor din etan este 674,6 kcal.


$$C_2H_6(g) \rightarrow 2C(g) + 6H(g) \qquad \Delta H = 674{,}6 \text{ kcal/mol}$$

Știind că energia de legătură C—H este de 99 kcal/mol se poate calcula energia de legătură C—C în felul următor. Energia totală necesară ruperii celor șase legături C—H este:

$$6 \cdot 99 \text{ kcal/mol} = 594 \text{ kcal/mol}$$

de unde rezultă că energia de legătură C—C este:

$$\mathcal{E}_{C-C} = 674{,}6 - 594 = 80{,}6 \text{ kcal/mol}$$

În mod similar s-a calculat: $\mathcal{E}_{C=C} = 145$ kcal/mol; $\mathcal{E}_{C\equiv C} = 194$ kcal/mol.

Cu cît energia de legătură este mai mare (adică la ruperea legăturii este necesară o cantitate mai mare de energie), cu atît legătura este mai puternică. Comparînd tăria celor trei legături carbon-carbon se vede clar că ea crește în următoarea ordine: $C-C < C=C < C\equiv C$ fapt care explică proprietățile hidrocarburilor care conțin în moleculă astfel de legături.

Am arătat mai sus că în reacția de sinteză a apei se degajă o mare cantitate de căldură. Variația de entalpie a sistemului poate fi explicată prin faptul că energia totală necesară ruperii atît a legăturilor H—H cît și a legăturilor O—O este mai mică decît energia totală degajată la formarea legăturilor O—H din molecula de apă.

$$\mathcal{E}_{H-H} + \frac{1}{2}\mathcal{E}_{O-O} < 2\mathcal{E}_{O-H}$$

Experimental s-a constatat că variația de entalpie (ΔH) în reacția de sinteză a acidului iodhidric este 12,4 kcal,


$$H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g) \qquad \Delta H = 12{,}4 \text{ kcal}$$

reacția este deci endotermă.

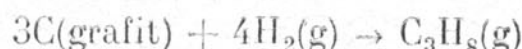
Se poate trage concluzia că în acest caz energia totală absorbită pentru ruperea legăturilor H—H și I—I este mai mare decît energia degajată la formarea legăturilor H—I.

$$\mathcal{E}_{H-H} + \mathcal{E}_{I-I} > 2\mathcal{E}_{H-I}$$

Prin urmare, variația de entalpie ΔH a unei reacții chimice este egală cu diferența dintre suma energiilor tuturor legăturilor desfăcute și suma energiilor tuturor legăturilor formate

$$\Delta H = \sum \mathcal{E}_{\text{legături desfăcute}} - \sum \mathcal{E}_{\text{legături formate}}$$

sau



$$\Delta H = \sum \varepsilon_{\text{reactanți}} - \sum \varepsilon_{\text{produși de reacție}}$$

Spre exemplu, pentru reacția:

$$3C(\text{grafit}) + 4H_2(g) \rightarrow C_3H_8(g)$$

variația de entalpie poate fi calculată ca un bilanț al energiilor de legătură

$$\Delta H = (3\varepsilon_{C-C_{gr.}} + 4\varepsilon_{H-H}) - (2\varepsilon_{C-C} + 8\varepsilon_{C-H}) =$$
$$= 3 \cdot 171{,}7 + 4 \cdot 103) - (2 \cdot 80 + 8 \cdot 99) = -25 \text{ kcal}$$

Experimental, entalpia de formare standard a propanului $H^0_{fC_3H_8}$ s-a găsit 24,8 kcal. Diferența dintre cele două valori (calculată și experimentală) se datorește faptului că în calcul s-au utilizat energiile de legătură și nu cele de disociere.

Temă. Calculați variația de entalpie pentru reacția de hidrogenare a etenei, cunoscînd valorile energiilor de legătură din datele de mai sus.

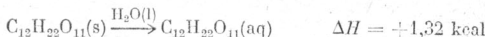
1.3. Entropia, o altă mărime ce caracterizează sistemul

1.3.1. Fenomene spontane

Așa cum am arătat pînă acum, o reacție chimică poate fi însoțită de degajare de căldură sau de absorbție de căldură.

Luînd în considerație numai variația de entalpie într-o reacție chimică, ne așteptăm ca reacțiile exoterme să se desfășoare de la sine, în mod spontan, întrucît ele conduc sistemul de la o stare de energie mai ridicată la o stare de energie mai scăzută. Multă vreme s-a crezut că reacțiile în care $\Delta H < 0$ sînt reacții spontane. Cu timpul a devenit evident faptul că variația de entalpie nu este singurul factor care determină spontaneitatea unei reacții chimice.

S-a observat că, deși nu are loc nici un fel de variație a conținutului în energie, totuși în momentul în care două gaze (clor și azot) sînt puse în contact, ele se amestecă în mod spontan, formînd un sistem omogen (fig. 1.8). În mod asemănător se produce dizolvarea zahărului în apă, dizolvare ce este însoțită de o absorbție de căldură.



$$C_{12}H_{22}O_{11}(s) \xrightarrow{H_2O(l)} C_{12}H_{22}O_{11}(aq) \qquad \Delta H = +1{,}32 \text{ kcal}$$

Deși dizolvarea zahărului în apă este un fenomen endoterm, totuși ea are loc în mod spontan.

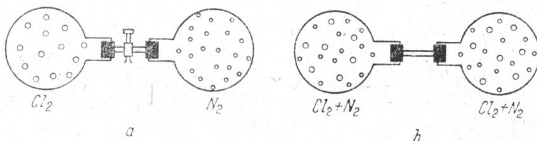
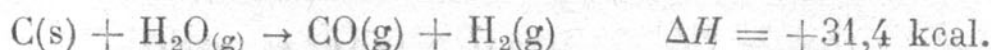


Fig. 1.8. Dispozitiv pentru realizarea unui amestec de două gaze: a — *stare inițială (gaze separate)*; b — *stare finală (amestec de gaze)*.

Să considerăm reacția chimică dintre vaporii de apă și cărbune:


$$C(s) + H_2O_{(g)} \rightarrow CO(g) + H_2(g) \qquad \Delta H = +31,4 \text{ kcal.}$$

În această reacție este necesară o anumită cantitate de căldură pentru a iniția reacția. Odată începută, reacția continuă de la sine, este spontană, deși este endotermă.

Analizînd cele trei fenomene de mai sus, constatăm că în toate cele trei cazuri crește gradul de dezordine al sistemului.

În primul caz, atîta timp cît fiecare gaz (clorul și respectiv azotul) se găsesc separate în cele două baloane de sticlă, clema nepermițînd contactul între ele, există un anumit grad de ordine, fiecare balon conținînd numai cîte un fel de molecule. La deschiderea clemei, cele două gaze se amestecă spontan, culoarea lor omogenizîndu-se.

Starea în care moleculele celor două gaze sînt răspîndite unele printre altele în mod dezordonat este mult mai probabilă decît cea în care moleculele celor două gaze ar sta neamestecate, deși nu are loc nici un fel de scădere a entalpiei sistemului.

În cazul al doilea, inițial moleculele de zahăr sînt aranjate ordonat în rețeaua cristalină. În timpul dizolvării, moleculele de zahăr se rup din rețeaua cristalină și se împrăștie în mod uniform printre moleculele de apă. În soluția rezultată moleculele de zahăr circulă liber printre moleculele de solvent, iar sistemul are un grad de dezordine mai mare. Și în acest caz starea cu un grad mai mare de dezordine este starea cu probabilitatea mai mare, deși fenomenul are loc cu o creștere a entalpiei.

În cazul obținerii gazului de apă, reacția chimică decurge spontan, deși $\Delta H > 0$. Explicația constă în faptul că în carbonul solid atomii de carbon se găsesc într-o stare ordonată, în timp ce în amestecul de gaze moleculele de monoxid de carbon și de hidrogen au o mare libertate de mișcare, deci un grad de dezordine mai mare.

1.3.2. Entropia

O măsură a gradului de dezordine internă a unui sistem este entropia. Entropia este o proprietate a materiei, caracteristică fiecărui sistem izolat într-o anumită stare. Entropia se notează cu litera S.

Cu cît entropia unei stări este mai mare, cu atît probabilitatea ca sistemul studiat să existe în această stare este mai mare.

Ca și entalpia, entropia unui sistem la un moment dat nu poate fi măsurată ca atare. Ceea ce se poate măsura este diferența de entropie dintre două stări, ΔS.

$$\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{inițial}}$$

În cazul în care un sistem absoarbe într-un proces reversibil o anumită cantitate de căldură (Q), la o temperatură dată (T), variația de entropie este dată de raportul

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

În cazul în care sistemul absoarbe căldură din mediul înconjurător, într-un proces ireversibil, la temperatura T, variația de entropie este mai mare decît raportul Q/T

$$\Delta S > \frac{Q}{T}$$

În 1877, fizicianul austriac L. Boltzmann a arătat că entropia are o semnificație moleculară fundamentală.

Valoarea entropiei unui sistem (format din substanțe care reacționează chimic) trebuie corelată cu gradul de dezordine la un moment dat și este dată de relația

$$S = k\ln W$$

în care W reprezintă numărul de moduri echivalente în care se poate produce o aranjare a sistemului, iar k, constanta lui Boltzmann. Valoarea lui k rezultă din raportul dintre constanta universală a gazelor ideale R și numărul lui Avogadro, N

$$k = \frac{R}{N} = 1{,}38054 \cdot 10^{-23}\ J \cdot {}^{\circ}K^{-1}$$

Să considerăm un amestec de iod cristalizat și vapori de iod la o temperatură dată. Dacă sistemul absoarbe căldură din mediul înconjurător, dar temperatura sa se menține constantă se va observa că tot iodul sublimează; procesul are loc spontan, iar entropia sistemului crește.

Moleculele în stare de vapori au mai multă libertate de mișcare în comparație cu moleculele din cristal care ocupă poziții fixe.

Este evident că entropia moleculelor din vaporii de iod este mai mare ($S_{I_2(g)} = 62{,}3$ cal/mol · grad) decît a moleculelor din cristalele de iod ($S_{I_2(s)} = 27{,}9$ cal/mol · grad).

Entropia unei substanțe este cu atît mai mare cu cît temperatura ei la un moment dat este mai mare, fapt explicat prin creșterea energiei de mișcare a moleculelor și a atomilor în molecule. Această dependență de temperatură a entropiei sugerează că la 0°K, energia cinetică a particulelor este nulă, ele nu vor suferi nici o mișcare, se vor găsi într-o ordine perfectă, iar entropia în acest caz va fi nulă.

Numeroase experiențe au verificat această presupunere și astfel s-a stabilit că entropia cristalelor perfecte a tuturor elementelor și compușilor chimici este zero, la 0°K.

Legătura dintre entropia unei substanțe și proprietățile fizice pe care aceasta le prezintă la un moment dat apare evidentă din datele următoare, în care valoarea entropiei se exprimă în cal/mol · grad.

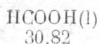
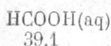
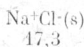
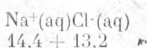
A. Entropia crește cu masa moleculară.

F_2(g)	Cl_2(g)	Br_2(g)	I_2(g)
48,6	53,3	58,6	62,3
O(g)	O_2(g)	O_3(g)	
38,5	49	56,8	

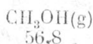
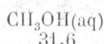
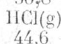
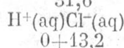
B. Entropia unei substanțe crește la vaporizarea sau sublimarea sa.

I_2(s)	I_2(g)	Br_2(l)	Br_2(g)
27,9	62,3	36,4	58,6
		H_2O(l)	H_2O(g)
		16,7	45,1

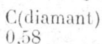
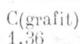
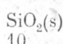
C. Entropia crește la dizolvarea unui solid sau lichid în apă:

 $HCOOH(l)$	 $HCOOH(aq)$
30,82	39,1
 $Na^+Cl^-(s)$	 $Na^+(aq)Cl^-(aq)$
17,3	14,4 + 13,2

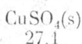
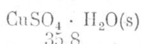
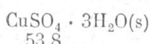
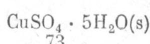
D. Entropia scade la dizolvarea unui gaz în apă, moleculele acestuia trecînd printr-o stare de dezordine relativ mare la o stare cu un grad mai mic de dezordine.

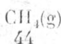
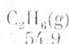
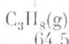
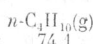
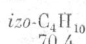
 $CH_3OH(g)$	 $CH_3OH(aq)$
56,8	31,6
 $HCl(g)$	 $H^+(aq)Cl^-(aq)$
44,6	0+13,2

E. Entropia scade pe măsură ce tăria legăturilor între atomi crește.

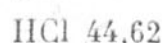
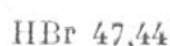
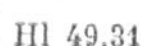
 C(diamant)	 C(grafit)	 W(s)	 $SiO_2(s)$
0,58	1,36	8	10

F. Entropia crește pe măsură ce crește complexitatea compoziției substanței.

 $CuSO_4(s)$	 $CuSO_4 \cdot H_2O(s)$	 $CuSO_4 \cdot 3H_2O(s)$	 $CuSO_4 \cdot 5H_2O(s)$
27,1	35,8	53,8	73

 $CH_4(g)$	 $C_2H_6(g)$	 $C_3H_8(g)$	 n-$C_4H_{10}(g)$	 izo-C_4H_{10}
44	54,9	64,5	74,1	70,4

Temă. Explicați de ce în cazul hidracizilor halogenilor entropia în stare gazoasă crește, după cum urmează:

 HCl 44,62  HBr 47,44  HI 49,31

1.3.3. Variația de entropie într-o reacție chimică

Pentru a determina variația de entropie într-o reacție chimică, trebuie să se cunoască entropia fiecărei substanțe la temperatura la care are loc reacția, precum și numărul de moli din fiecare substanță participantă la reacție.

Pentru o reacție:



$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

$$\Delta S = S \text{ final} - S \text{ inițial} = (c\,S_C + d\,S_D) - (aS_A + bS_B)$$

Deci:

$$\boxed{\Delta S = \sum n_p S_p - \sum n_r S_r}$$

Convențional, ca și în cazul entalpiei, se ia în calcul entropia standard, adică entropia substanței la temperatura de 25°C și presiune de 1 atm pentru gaze sau la o concentrație 1 mol/litru, în cazul soluțiilor. Entropia standard se notează cu simbolul S°.

Prin urmare variația de entropie într-o reacție chimică este:

$$\Delta S = \sum n_p S^\circ_p - \sum n_r S^\circ_r$$

Entropiile standard ale unor substanțe uzuale sînt date în tabelul 1.3.

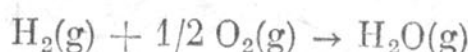
Tabel 1.3

Entropiile standard S°

Compusul	S° (cal/mol. grad)	Compusul	S° (cal/mol. grad)
Al(s)	6,77	C_2H_6(g)	54,85
Al_2O_3(s)	12,19	C_3H_6(g)	63,80
Br_2(g)	58,64	C_3H_8(g)	64,51
Br_2(l)	36,4	C_4H_{10}(g)	74,10
Ca(s)	9,95	C_5H_{12}(g)	83,27
C(g)	37,76	C_5H_{12}(l)	62,79
C(grafit)	1,37	C_6H_6(g)	64,34
$CaCO_3$(s)	22,2	C_6H_6(l)	41,30
CaO(s)	9,5	C_6H_{12}(l)	92,25
Cl_2(g)	53,29	C_6H_{14}(g)	92,45
CH_4(g)	44,50	CH_3OH(g)	56,8
C_2H_2(g)	48	C_2H_5OH(g)	67,4
C_2H_4(g)	52,45	CO(g)	47,3
CO_2(g)	51,06	N_2O(g)	52,58
H_2(g)	31,21	NO(g)	50,34
HBr(g)	47,44	NO_2(g)	57,47
HCl(g)	44,62	N_2O_4(g)	72,73
HI(g)	49,31	O_2(g)	49
H_2O(g)	45,11	O_3(g)	56,8
H_2O(l)	16,72	S(s)	7,62
I_2(g)	62,28	Si(s)	4,47
I_2(s)	27,9	SiO_2(s)	10
N_2(g)	45,77	SO_2(g)	59,40
NH_3(g)	46,01	SO_3(g)	61,24
		$Ca(OH)_2$	18,2

1.3.4. Sensul în care o reacţie chimică decurge spontan

Neglijînd variaţia de entalpie, o reacţie chimică tinde să aibă loc în sensul creşterii entropiei. Considerînd reacţia de sinteză a apei



$$H_2(g) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$$

la 25°C şi presiune de 1 atm şi cunoscînd că

$$S^0_{H_2} = 31,2\ \text{cal/mol} \cdot \text{grad}$$

$$S^0_{O_2} = 49\ \text{cal/mol} \cdot \text{grad}$$

$$S^0_{H_2O} = 45,1\ \text{cal/mol} \cdot \text{grad}$$

se calculează $\Delta S^\circ = 45,1 - (31,2 + 1/2 \cdot 49) = -10,6$ cal/mol · grad.

Dacă nu se ia în consideraţie variaţia de entalpie ΔH a acestei reacţii ΔS° fiind negativă ($\Delta S^\circ < 0$), am putea trage concluzia că reacţia este spontană în sens invers, adică în sensul formării hidrogenului şi oxigenului, prin descompunerea apei. Dacă însă $\Delta S^\circ > 0$, atunci reacţia este spontană, adică are loc exact în sensul în care s-a făcut calculul. Acest fapt este ilustrat în reprezentările grafice din figura 1.9.

Temă. Arătaţi dacă reacţia de obţinere a varului din piatra de var este sau nu spontană, făcînd abstracţie de variaţia de entalpie şi cunoscînd entropiile standard din tabelul 1.3.

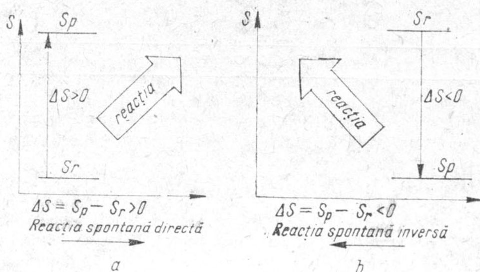


Fig. 1.9. Variația entropiei reacțiilor:
a — *reacție spontană;* b — *reacție spontană în sens invers.*

Să analizăm acum cîteva reacții pentru care se cunoaște variația de entropie:

(a) $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g)$	$\Delta S = 5$ cal/grad · mol
(b) $N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO(g)$	$\Delta S = 6$ cal/grad · mol
(c) $NH_3(g) \rightarrow 1/2N_2(g) + 3/2H_2(g)$	$\Delta S = 24$ cal/grad · mol
(d) $PbCO_3(s) \rightarrow PbO(s) + CO_2(g)$	$\Delta S = 36$ cal/grad ·mol
(e) $SiCl_4(l) + 2H_2O(l) \rightarrow SiO_2(s) + 4HCl(g)$	$\Delta S = 98$ cal/grad · mol

În primele două reacții (a) și (b), în care numărul de moli de gaz rămîne constant, se observă variații mici de entropie de 5 și respectiv 6 cal/grad · mol. Pentru reacțiile în care numărul de moli (respectiv numărul de particule) de gaz crește, cu cît această creștere este mai mare, cu atît variația de entropie este mai mare. Să comparăm variația de entropie a reacției (e) cu cea a reacției (c).

Variația de entropie a reacției (e) în care se formează 4 moli de gaz, reactanții fiind lichizi, este $\Delta S = 98$ cal/grad · mol. Variația de entropie $\Delta S = 24$ cal/grad ·mol corespunde reacției (c) în care dintr-un mol de gaz se formează doi moli de gaz. Se observă că pentru fiecare mol de gaz rezultat într-o reacție chimică corespunde o creștere de entropie de aproximativ 25 cal/grad · mol, sau mai mare. Astfel s-ar putea aprecia că variația de entropie într-o reacție chimică este

$$\Delta S \approx 25 \cdot \Delta n$$

în care Δn reprezintă diferența dintre numărul de moli de gaz rezultați din reacție și numărul de moli de gaz intrați în reacție.

1.4. Entalpia liberă

Din cele discutate pînă acum se evidențiază două aspecte caracteristice ale fenomenelor fizice și chimice:

— tendința sistemelor de a trece într-o stare caracterizată de un minimum de energie,

— tendința sistemelor de a trece într-o stare de dezordine maximă.

Studiind reacţia:



$$N_2(g) \rightleftharpoons 2N(g)$$

starea de energie cea mai scăzută o constituie molecula de azot, deoarece la formarea legăturii triple N≡N din atomii independenţi se degajă o mare cantitate de căldură, şi anume 225 kcal/mol.

Pentru disocierea azotului molecular conform ecuaţiei de mai sus corespunde o variaţie de entalpie $\Delta H > 0$, ceea ce ne determină să apreciem că reacţia nu este spontană, ea fiind însoţită de absorbţie de energie.

Pe de altă parte, sistemul format din atomi de azot (în care numărul de particule este mult mai mare decît în azotul molecular, pentru aceeaşi cantitate de gaz) constituie starea de maximă dezordine a sistemului în reacţie, ceea ce ne-ar determina să presupunem că reacţia este spontană, variaţia de entropie fiind $\Delta S > 0$.

Aceste două tendinţe conduc reacţia în sensuri opuse.

Se pune întrebarea care proprietate măsurabilă sau calculabilă determină sensul de evoluţie naturală, spontană, a reacţiei?

Să considerăm sistemul în care are loc reacţia:



$$Cu(s) + 2Ag^{+}(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s)$$

reprezentat schematic în figura 1.10.

Vom căuta să interpretăm fenomenele ce au loc dacă reacţionează 1 atom-gram de cupru şi o soluţie conţinînd 2 ioni-gram de argint, în condiţii normale.

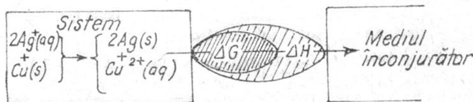


Fig. 1.10

Pentru a menţine temperatura constantă este necesar ca sistemul să cedeze mediului înconjurător o cantitate de căldură $Q_p = \Delta H$. Această cantitate se poate măsura calorimetric găsindu-se valoarea

$$\Delta H = -35{,}2 \text{ kcal/atom-gram.}$$

Această reacţie redox poate fi folosită într-un element galvanic pentru a furniza energie electrică.

(Elementul galvanic — sau pila — este un dispozitiv care permite transformarea energiei chimice în energie electrică.)

Se observă din desen că numai o parte din căldura de reacţie ΔH poate fi transformată în energie electrică, respectiv în lucru mecanic util.

Această parte din căldura de reacţie care poate fi valorificată sub formă de lucru util se numeşte entalpie liberă şi se notează cu ΔG (vezi figura 1.10).

Pentru sistemul studiat aceasta are valoarea:

$\Delta G = -21{,}1$ kcal/atom-gram.

În timpul funcţionării sistemul se încălzeşte; astfel, pentru a menţine temperatura constantă, trebuie să cedeze mediului exterior o cantitate de căldură Q, egală cu $-14{,}1$ kcal/atom-gram care nu poate fi utilizată.

Deci: $\Delta H = \Delta G + Q$

Relaţia de definiţie a entropiei:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

arată că entropia unui sistem care cedează căldură ($Q < 0$) scade ($\Delta S < 0$).

Rezultă că cedarea unei cantităţi de căldură

$$Q = T\Delta S$$

este însoţită de scăderea gradului de dezordine a sistemului. Într-adevăr, desfăşurarea reacţiei redox conduce la scăderea numărului de atomi din soluţie, deoarece fiecare atom de cupru care se oxidează şi trece în soluţie sub formă de ioni Cu^{2+} conduce la reducerea a doi ioni Ag^{+} care se depun sub formă de argint metalic, formînd un sistem ordonat (reţeaua metalică). Acest termen $T\Delta S$ reprezintă energia de organizare.

Pe baza acestor consideraţii rezultă:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \text{ sau}$$

$$\boxed{\Delta G = \Delta H - T\Delta S.}$$

Deci variaţia entalpiei libere care însoţeşte o reacţie chimică la presiune şi temperatură constantă reprezintă diferenţa dintre variaţia de entalpie ΔH a sistemului şi energia de organizare a particulelor, $T\ \Delta S$ în care T = temperatura exprimată în °K.

Variaţia entalpiei libere într-o reacţie chimică poate fi calculată, conform celor studiate pînă acum, folosind relaţia:

$$\Delta G = (\sum n_p H_p - \sum n_r H_r) - T(\sum n_p S_p - \sum n_r S_r)$$

de aici rezultă că entalpia liberă a sistemului la un moment dat este

$$G = H - T \cdot S$$

Generalizînd se observă că variaţia entalpiei libere într-o reacţie chimică este:

$$\boxed{\Delta G = \sum n_p G_p - \sum n_r G_r}$$

Şi în acest caz se folosesc entalpiile libere standard (G_f^0), adică valorile entalpiilor libere ale substanţelor la temperatura de 25°C şi presiunea de 1 atm (sau în soluţii 1 molare).

Entalpiile libere standard ale unor substanţe uzuale sînt notate în tabelul 1.4.

Tabel 1.4

Entalpie liberă de formare G_f^0

Compusul	G_f^0(cal/mol)	Compusul	G_f^0(cal/mol)
Al(s)	0	CO(g)	− 40,69
Al_2O_3(s)	−376,77	CO_2(g)	− 94,2
Br_2(g)	0,751	H_2(g)	0
Br_2(l)	0	HBr(g)	− 12,72
Ca(s)	0	HCl(g)	− 22,7
C(g)	160,84	HI(g)	0,31

Compusul	G_f^0(cal/mol)	Compusul	G_f^0(cal/mol)
C(grafit)	0	$H_2O(g)$	− 54,64
$CaCO_3(s)$	−269,78	$H_2O(l)$	56,69
$CaO(s)$	−144,4	$I_2(g)$	4,63
$Cl_2(g)$	0	$I_2(s)$	0
$CH_4(g)$	− 12,14	$N_2(g)$	0
$C_2H_2(g)$	50	$NH_3(g)$	− 8,98
$C_2H_4(g)$	16,28	$N_2O(g)$	24,76
		$Ca(OH)_2$	−214,33
$C_2H_6(g)$	− 7,86	$NO(g)$	20,72
$C_3H_6(g)$	14,99	$NO_2(g)$	12,39
$C_3H_8(g)$	− 5,61	$N_2O_4(g)$	23,49
$C_4H_{10}(g)$	− 3,75	$O_2(g)$	0
$C_5H_{12}(g)$	− 1,96	$O_3(g)$	39
$C_5H_{12}(l)$	− 2,21	$S(s)$	0
$C_6H_6(l)$	29,76	$Si(s)$	0
$C_6H_6(g)$	30,99	$SiO_2(s)$	−192,4
$C_6H_{12}(l)$	20,80	$SO_2(g)$	− 71,7
$C_6H_{14}(g)$	0,05	$SO_3(g)$	− 88,5
$CH_3OH(g)$	− 38,69		
$C_2H_5OH(g)$	− 40,69		

Temă. Calculați variația entalpiei libere în reacția



$$NO_2 \rightarrow NO + 1/2O_2$$

la 25°C.

1.4.1. Entalpia liberă, criteriu de spontaneitate a unei reacții chimice

Variația entalpiei libere într-o reacție chimică exprimă relația între variația de entalpie și variația de entropie la o anumită temperatură, respectiv reprezintă inderdependența dintre tendința sistemelor către un minim de energie și un maxim de dezordine.

Deci variația entalpiei libere este factorul determinant în evoluția unei reacții chimice.

Starea optimă de manifestare a celor două tendințe apare pentru o entalpie liberă minimă.

Dacă în orice moment al reacției, entalpia liberă a produșilor de reacție (G_p) este mai mică decît entalpia liberă a reactanților (G_r) reacția continuă să evolueze în sensul formării produșilor de reacție pînă în momentul în care entalpia liberă atinge o valoare minimă.

În acest moment $G_p = G_r$
deci

$$\Delta G = 0$$

iar sistemul atinge starea de echilibru.

Prin urmare orice reacție chimică decurge spontan în sensul în care

$$G_p < G_r, \text{ adică}$$

$$\Delta G = \sum n_p G_p - \sum n_r G_r < 0$$

Temă. Arătați dacă reacția de hidrogenare a acetilenei este spontană la temperatura de 200°C.

Așa cum am mai arătat, calculul variației entalpiei libere a unui sistem în care are loc o reacție chimică dă indicații asupra sensului în care reacția este spontană.

Chiar fără a face un calcul, indiferent de temperatură, în cazul sistemelor în care:

$$\Delta H < 0$$

$$\Delta S > 0$$

este evident că reacția este spontană. Deci reacțiile exoterme în care sistemul trece într-o stare de dezordine mai mare sînt întotdeauna spontane.

În cazul sistemelor în care

$$\Delta H > 0$$

$$\Delta S < 0$$

indiferent la ce temperatură s-ar lucra, reacția chimică nu este spontană.

Pentru celelalte cazuri, în care în timpul reacției într-un sistem

$$\begin{matrix} \Delta H > 0 & & \Delta H < 0 \\ & \text{sau} & \\ \Delta S > 0 & & \Delta S < 0 \end{matrix}$$

reacțiile sînt spontane numai între anumite limite de temperatură.

În aceste cazuri este absolut necesară studierea variației entalpiei libere pentru a trage concluzii asupra sensului de curgere liberă a reacției.

Întrebări

1. Care sînt formele de energie care pot însoți reacțiile chimice?

2. Care este relația dintre stabilitatea unei substanțe chimice și căldura ei de formare?

3. Explicați de ce ΔH a unei reacții, în care se degajă căldură, este negativ.

4. Explicați ce determină ca într-o reacție chimică să se degaje sau să se absoarbă căldură.

5. De ce este importantă legea lui Hess?

6. Ce este căldura de neutralizare?

7. Cum variază entropia la transformarea gheții în apă și a acesteia în vapori? Explicați de ce.

8. Cum poate fi apreciat sensul în care o reacție chimică evoluează spontan?

9. Care este diferența între o reacție spontană și o reacție rapidă?

10. Care sînt cei doi factori de care depinde energia de organizare?

Întrebări cu răspuns la alegere

1. În care caz reacția este endotermă? (1) Cînd $\Delta H < 0$; (2) Cînd $\Delta H > 1$; (3) Cînd $\Delta H > 0$.

2. Entalpia de formare standard a clorului gazos și a bromului lichid este: (1) $H_f^0Cl_2(g) > H_f^0Br_2(l)$; (2) $H_f^0Cl_2(g) = H_f^0Br_2(l)$; (3) $H_f^0Cl_2(g) < H_f^0Br_2(l)$.

3. Știind că energia de legătură H—O este 109 kcal/mol, iar H—S este 85 kcal/mol, (1) căldura de formare a apei este mai mare decît căldura de formare a H_2S; (2) căldura de formare a H_2O este mai mică decît căldura de formare a H_2S; (3) cele două călduri de formare sînt egale.

4. Care din următoarele reprezentări grafice (fig. 1.11) ilustrează că o reacție chimică este puternic exotermă?

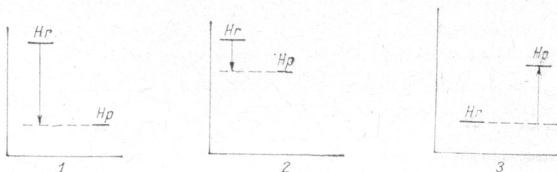
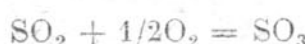


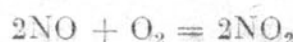
Fig. 1.11

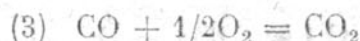
5. Care din următoarele perechi de reacții chimice credeți că au o variație de entalpie egală cu zero?


(1) $S + O_2 = SO_2$


(2) $N_2 + O_2 = 2NO$


$SO_2 + 1/2O_2 = SO_3$


$2NO + O_2 = 2NO_2$


(3) $CO + 1/2O_2 = CO_2$


$CO_2 = CO + 1/2O_2$

6. Variația de entropie la dizolvarea sării de bucătărie în apă este: (1) $\Delta S < 0$; (2) $\Delta S = 0$; (3) $\Delta S > 0$.

7. La arderea carbonului: (1) ΔS și ΔH sînt pozitive; (2) ΔS și ΔH sînt negative; (3) ΔS este pozitivă, iar ΔH negativă; (4) ΔS este negativă, iar ΔH pozitivă.

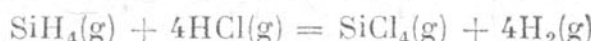
8. O reacție chimică este spontană dacă: (1) $\Delta H < 0$; (2) $\Delta S > 0$; (3) $\Delta G < 0$.

9. Entropia clorului gazos scade cînd: (1) clorul se dizolvă în apă; (2) clorul este lichefiat; (3) clorul reacționează cu hidrogenul.

10. O reacție spontană corespunde unei variații de entalpie liberă; (1) $\Delta G < 0$; (2) $\Delta G = 0$; (3) $\Delta G > 0$.

Probleme

1. Calculați variația de entalpie pentru reacția:

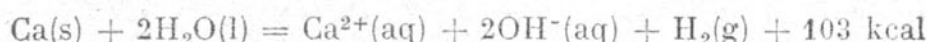

$$SiH_4(g) + 4HCl(g) = SiCl_4(g) + 4H_2(g)$$

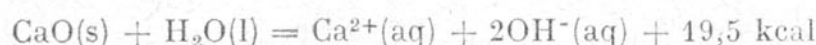
în funcție de energiile de legătură date în tabelul 1.2 și arătați dacă reacția este exotermă sau endotermă.

2. Calculați cantitatea de căldură care se degajă la arderea a 12,5 g etenă dacă:


$$C_2H_4(g) + 3O_2(g) = 2CO_2(g) + 2H_2O(g) \qquad \Delta H = -331{,}6 \text{ kcal}$$

3. Se dau următoarele 3 ecuații termochimice:


$$Ca(s) + 2H_2O(l) = Ca^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) + H_2(g) + 103 \text{ kcal}$$


$$CaO(s) + H_2O(l) = Ca^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) + 19{,}5 \text{ kcal}$$


$$H_2(g) + 1/2O_2(g) = H_2O(l) + 68{,}3 \text{ kcal.}$$

Determinați variația de entalpie pentru reacția:



$$Ca(s) + 1/2O_2(g) = CaO(s)$$

4. Reacția termitului este spectaculoasă și puternic exotermă. Prin reacție se produce fier topit în cîteva secunde. Dîndu-se:



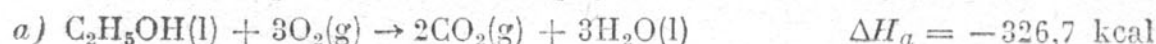
$$2Al(s) + 3/2O_2(g) = Al_2O_3(s) \qquad \Delta H_1 = -400 \text{ kcal/mol}$$



$$2Fe(s) + 3/2O_2(g) = Fe_2O_3(s) \qquad \Delta H_2 = -200 \text{ kcal/mol}$$

calculați cantitatea de căldură în reacția unui mol de Fe_2O_3 cu aluminiu.

5. Calculați entalpia de formare a C_2H_5OH din următoarele date:



a) $C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l) \qquad \Delta H_a = -326{,}7$ kcal



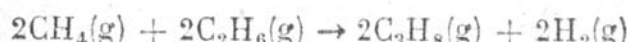
b) $1/2O_2(g) + H_2(g) \rightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H_b = -\ 68{,}3$ kcal



c) $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H_c = -94$ kcal

6. Calculați energia triplei legături în acetilenă știind că energia totală de descompunere a acesteia în elemente este 392 kcal/mol, iar energia de legătură C—H o găsiți în tabelul 1.2.

7. Arătați dacă reacția

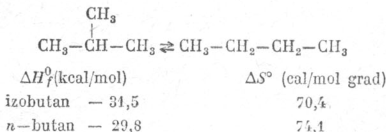


$$2CH_4(g) + 2C_2H_6(g) \rightarrow 2C_3H_8(g) + 2H_2(g)$$

ar fi spontană dacă variația de entalpie ar fi nulă. Folosiți datele din tabelul 1.3.

8. Considerînd că descompunerea pietrei de var ar avea loc fără nici o variație de entalpie, calculați entropia standard a CaO(s), dacă variația de entropie în timpul reacției este $\Delta S = 38{,}4$ cal/mol, iar entropiile standard ale $CaCO_3$ și CO_2 luîndu-le din tabelul 1.3.

9. Arătați în ce sens reacția de izomerizare a izobutanului este spontană la 25°C, dacă se dau următoarele date pentru:



$$CH_3-\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}}-CH_3 \rightleftarrows CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$$

	ΔH_f^0 (kcal/mol)	$\Delta S°$ (cal/mol grad)
izobutan	— 31,5	70,4
n—butan	— 29,8	74,1

10. Știind că entalpia liberă de formare a apei este —54,6 kcal/mol, iar a apei oxigenate este —24,7 kcal/mol, demonstrați că reacția de descompunere a apei oxigenate este spontană la temperatură obișnuită ($t = 25$°C).

2

REACȚII CHIMICE — FENOMENE CE SE PETREC ÎN TIMP

2.1. Introducere

Pînă în prezent, în laborator s-au efectuat o serie de reacții chimice care au fost reprezentate prin ecuații stoechiometrice, în acestea indicîndu-se reactanții și produșii de reacție. În marea majoritate a acestora transformarea reactanților în produși avea loc într-un timp foarte scurt. Un studiu atent al reacțiilor chimice arată totuși că în alte cazuri este nevoie de un interval de timp apreciabil pentru atingerea stării finale. Dacă comparăm cîteva reacții bine cunoscute, din punct de vedere al timpului în care au loc (arderea hîrtiei, reacția dintre clorură de sodiu și azotat de argint cu reacția fierului cu acidul clorhidric sau ruginirea fierului) ajungem la concluzia că reacțiile chimice sînt fenomene care se petrec în timp. Toate fenomenele ce se petrec în timp se caracterizează prin *viteză*. Primele două reacții menționate se petrec cu viteză foarte mare, iar ultimele cu viteză mai mică.

Temă. Repartizați în următoarele trei grupe reacțiile de mai jos, în funcție de viteza cu care se desfășoară:

a) reacții rapide,

b) reacții cu viteză moderată,

c) reacții lente.

1) $NH_3(g) + HCl(g) \rightarrow NH_4Cl(g)$ 2) $CaCO_3 \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$

3) Coroziunea metalelor 4) $NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$

5) $2Al + 6HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3H_2$ 6) Fermentația alcoolică

În capitolul precedent s-au stabilit criteriile energetice conform cărora reacțiile chimice pot avea loc în anumite condiții. Astfel s-a ajuns la concluzia că reacțiile chimice sînt spontane numai dacă variația energiei libere este negativă. În afară de aspectul energetic al reacțiilor chimice, o problemă importantă este stabilirea vitezei (în special pentru reacțiile cu aplicabilitate în practică), a factorilor care influențează viteza cît și a mecanismului acestor reacții (etapele intermediare pe care le parcurge o reacție chimică). Rezolvarea acestor probleme face obiectul cineticii chimice, ramură a chimiei.

2.2. Teoria ciocnirilor. Complex activat. Energie de activare

În general pentru ca o reacție chimică să se producă este necesar ca o serie de legături dintre particule să se rupă, iar altele să se formeze. Conform teoriei cinetico moleculare particulele constituente ale materiei sînt într-o continuă mișcare avînd energii diferite. În lumina acestei teorii redistribuirea legăturilor chimice are loc în urma ciocnirii dintre particulele reactante. Nu toate ciocnirile dintre particulele reactante sînt eficace, astfel

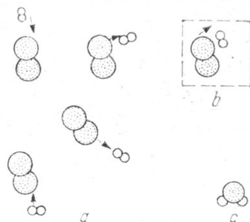


Fig. 2.1. Ciocniri între molecule: a — *ciocniri neeficace;* b — *ciocniri eficace;* c — *structura moleculei obținute.*

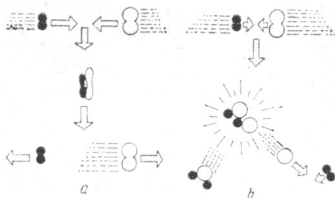


Fig. 2.2. Formarea complexului activat: a — *reacția chimică nu are loc;* b — *reacția a avut loc.*

încît să conducă la produșii finali de reacție. Particulele care se ciocnesc trebuie să aibă de asemenea o orientare favorabilă formării produșilor de reacție, adică redistribuirii legăturilor chimice (fig. 2.1).

Dacă energia particulelor care se ciocnesc depășește o anumită valoare E_a — denumită *energie de activare* — reacția se produce, iar particulele care satisfac această condiție sînt activate. Prin ciocnirea dintre acestea se formează o asociație temporară bogată în energie, denumită *complex activat.*

Particulele care se ciocnesc au o anumită energie cinetică. Prin ciocnire o parte din energia cinetică se transformă în energie potențială a complexului activat. Dacă moleculele care se ciocnesc au o energie scăzută, legăturile existente nu pot fi rupte, după ciocnire particulele se separă fără o modificare a structurii acestora (reacția chimică nu a avut loc, vezi figura 2.2.*a*). În cazul în care particulele care se ciocnesc au o energie suficient de mare pentru a se produce ruperea legăturilor existente și formarea altora noi, au loc reacții chimice (fig. 2.2.*b*). Această energie minimă a particulelor, necesară pentru formarea complexului activat, se numește *energie de activare.*

Moleculele unui gaz au energii cinetice diferite, proporționale cu masa și pătratul vitezei de deplasare a acestora. Un calcul statistic permite trasarea unei curbe care indică repartiția energiei între moleculele gazului (fig. 2.3). Această curbă arată că majoritatea moleculelor posedă o energie apropiată de o anumită valoare E_w, numită valoare probabilă a energiei. Se observă că numărul de molecule care au energii mult mai mari sau mult mai mici decît această valoare este redus. Aceasta ne permite să explicăm de ce nu toate ciocnirile sînt eficace. Pe diagramă se indică de asemenea valoarea energiei de activare E_a. Moleculele care satisfac condiția energetică $E > E_a$ aparțin zonei hașurate din figura 2.3.

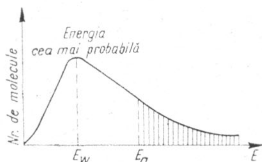


Fig. 2.3. Repartiția energiei între moleculele gazului.

Să considerăm cazul general al reacțiilor de tipul: $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$. În momentul ciocnirii moleculelor de tipul A_2 cu cele de tipul B_2 acestea pot avea o orientare nefavorabilă formării complexului activat (fig. 2.4, *a*) sau o

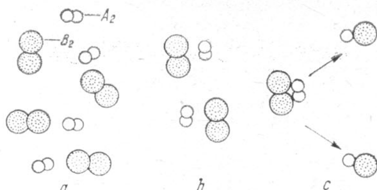


Fig. 2.4. Ciocnirea moleculelor A_2 și B_2: a — *orientare nefavorabilă;* b — *orientare favorabilă;* c — *formarea complexului activat și a produșilor de reacție.*

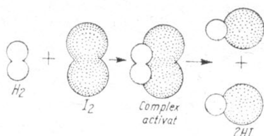


Fig. 2.5. Modelarea reacției chimice: $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$

orientare favorabilă (fig. 2.4,*b*). Dacă este satisfăcută această condiție de orientare (fig. 2.4,*b*) reacția va avea loc numai în cazul în care moleculele au o energie suficient de mare pentru a forma un complex activat (fig. 2.4,*c*) cu o energie potențială mai mare decît a reactanților și a produșilor.

Conform teoriei complexului activat, pentru a avea loc o reacție chimică particulele reactante trebuie să se ciocnească, dar nu toate ciocnirile sînt eficace, ci numai acelea care satisfac condiția geometrică (de orientare) și energetică.

Să particularizăm acest mecanism pentru reacția dintre H_2 și I_2 cu formare de acid iodhidric. Prin ciocnirea a două molecule (ciocnire dimoleculară), cu orientare favorabilă se va forma un complex activat cu o energie suficient de mare pentru a se produce o redistribuire a legăturilor conducînd la formarea de noi legături H—I (fig. 2.5).

Să considerăm acum cazul general al unei reacții de tipul:


REACTANȚI → PRODUȘI

Pentru toate reacțiile chimice, exoterme sau endoterme, complexul activat este starea cu energia cea mai ridicată, atît față de reactanți cît și față de produși. Să reprezentăm grafic variația energiei potențiale a sistemului în funcție de o coordonată de reacție (sensul de evoluție a reacției) (fig. 2.6).

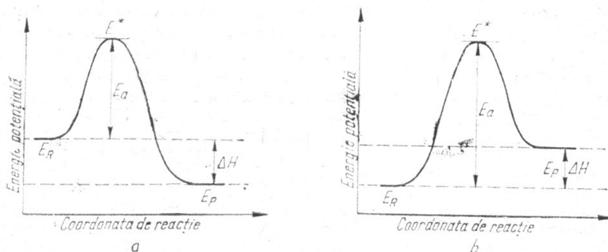


Fig. 2.6. Variația energiei potențiale în reacțiile chimice:
a — $\Delta H = E_P - E_R < 0$ (r. exotermă)
b — $\Delta H = E_P - E_R > 0$ (r. endotermă)

Moleculele reactante au o energie potențială medie E_P. Prin ciocnirea moleculelor energia potențială a sistemului crește, întrucît trebuie să se efectueze un lucru pentru a învinge repulsiile electrostatice a norilor electronici a particulelor reactante, deci o parte din energia cinetică se transformă în energie potențială. Moleculele activate formează complexul activat cu energia E^*. Fiind instabil, complexul activat se descompune în produși de reacție cu energie potențială medie E_P mai scăzută. De fapt, deși complexul activat nu reprezintă o substanță care poate fi izolată și observată, se consideră totuși că are o serie de proprietăți asemănătoare moleculelor, cum ar fi: masa moleculară, legături chimice, unghiuri între aceste legături, energie etc.

Energia de activare a procesului este egală cu diferența dintre energia complexului E^* și energia reactanților: $E_a = E^* - E_R$ (fig. 2.6). Căldură de reacție ΔH, atît pentru reacțiile exoterme cît și pentru reacțiile endoterme este independentă de viteza de reacție și de energia de activare.

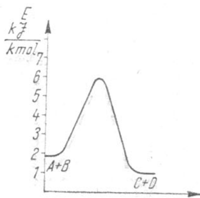


Fig 2.7.

Temă. În cazul reacției $A + B \rightarrow C + D$, dependența energiei potențiale de coordonata de reacție este reprezentată în figura 2.7. Din grafic stabiliți: *a)* valoarea energiei de activare atît în cazul reacției directe cît și în cazul reacției inverse; *b)* căldurile de reacție.

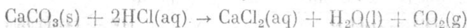
2.3. Viteza de reacție

Observațiile experimentale arată că transformarea unor reactanți în produșii corespunzători de reacție necesită un timp îndelungat. Astfel transformarea unui mol de glucoză în alcool etilic, prin procesul de fermentație alcoolică, durează mai multe zile. Dimpotrivă, reacția de neutralizare a unui acid cu o bază are loc într-un timp extrem de scurt.

Pentru a pune în evidență desfășurarea unei reacții chimice în timp este suficient să măsurăm concentrația unui reactant sau a unui produs în diferite momente.

Se poate aprecia viteza de transformare a diferiților reactanți măsurînd variația concentrației acestora în unitatea de timp. Această *mărime care indică variația concentrației reactanților sau produșilor în unitatea de timp se numește viteza de reacție*. Analogia cu noțiunea de viteză cunoscută din mecanică este evidentă. Deosebirea constă în aceea că în cazul deplasării unui corp mărimea care variază este spațiul parcurs, iar viteza de deplasare reprezintă spațiul parcurs în unitatea de timp. În general, oricărui fenomen care evoluează în timp îi este proprie o anumită viteză de desfășurare.

Experiență. Viteza reacției poate fi determinată, folosindu-se de o balanță pe talerul căreia se plasează vasul cu reactanți: carbonatul de calciu (marmură) și acidul clorhidric (fig. 2.8). La intervale regulate de timp se stabilește, prin cîntărire, scăderea masei în urma reacției chimice:



$$CaCO_3(s) + 2HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

Să presupunem că într-un interval de un minut s-a produs o scădere a masei de 0,076 g folosindu-se 100 ml de acid. Referindu-se la faza lichidă, viteza de reacție poate fi măsurată prin viteza de transformare a ionilor hidroniu (proveniți de la acid) sau prin viteza de formare a ionilor de calciu

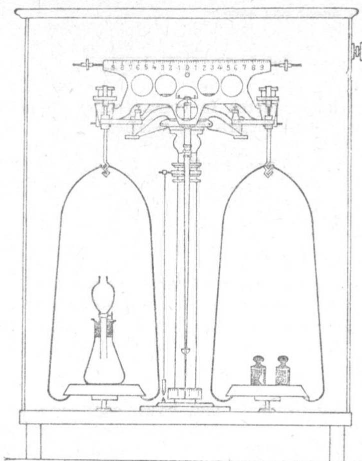


Fig. 2.8. Instalație pentru stabilirea vitezei de reacție.

Se poate calcula numărul de moli de CO_2 care s-au degajat, ca fiind egal cu $\frac{0,076}{44}$ ($M_{CO_2} = 44$). Dar la formarea fiecărui mol de CO_2 se formează și 1 ion-gram de Ca^{2+}. Volumul soluției fiind de 100 ml, creșterea concentrației în ioni de Ca^{2+} va fi dată de raportul

$$\frac{0,076 \cdot 10}{44} \frac{\text{ioni-gram}}{\text{l}}.$$

Creșterea concentrației de ioni de Ca^{2+} într-un anumit interval de timp, în cazul nostru un minut, se exprimă astfel:

$$\frac{[(Ca^{2+}]t_2 - [Ca^{2+}]t_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[Ca^{2+}]}{\Delta t} = \frac{0,076 \cdot 10}{44 \cdot 60} = 2,88 \cdot 10^{-4} \frac{\text{ioni-gram}}{\text{l} \cdot \text{s}}$$

Raportul $\frac{\Delta[Ca^{2+}]}{\Delta t}$ reprezintă viteza medie a reacției în intervalul de timp Δt și se notează cu $\bar{v}_{Ca^{2+}}$ (Δ — reprezintă o variație finită). Sau notînd concentrația cu c rezultă $\bar{v} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$.

Dacă exprimăm viteza în funcție de cantitatea de acid consumată deci de variația concentrației în ioni H^+, trebuie să remarcăm faptul că pentru formarea fiecărui mol de CO_2 se consumă doi moli de HCl. Variația de concentrație în ioni de H^+ se poate exprima:

$$[H^+]_{t_2} - [H^+]_{t_1} = \Delta[H^+];$$

viteza de reacţie în acest caz este:

$$\bar{v}_{H^+} = -\frac{\Delta[H^+]}{\Delta t} \frac{\text{ioni-gram}}{l \cdot s}$$

semnul minus indicînd scăderea în concentraţie a reactanţilor. Înlocuind datele numerice se obţine pentru $\bar{v}_{H^+}$ relaţia:

$$\bar{v}_{H^+} = \frac{2 \cdot 0,076 \cdot 10}{44 \cdot 60} = 5,76 \cdot 10^{-4} \frac{\text{ion} \cdot \text{g}}{l \cdot s}$$

Se observă că $\frac{\bar{v}_{HCl}}{\bar{v}_{Ca^{2+}}} = \frac{2}{1}$.

Vitezele cu care se consumă sau se formează reactanţii, respectiv produşii de reacţie, sînt proporţionale cu coeficienţii stoechiometrici.

În general, pentru o reacţie de tipul $aA + bB \rightarrow cC + dD$ se verifică relaţia: $\frac{\bar{v}_A}{\bar{v}_B} = \frac{a}{b}$.

O altă metodă, cu rezultate mai bune, care permite stabilirea vitezei medii, cît şi a vitezei la un moment dat, este metoda grafică. Folosind datele din experienţa anterioară reprezentăm numărul de moli de CO_2 sau ioni Ca^{2+} formaţi la anumite intervale de timp.

Se obţine astfel curba din figura 2.9. La momentul t_1 concentraţia în Ca^{2+} ioni·g/l are o anumită valoare y_1; la momentul t_2 concentraţia în ioni Ca^{2+} este y_2, la momentul t_3 este y_3 şi aşa mai departe.

Valoarea $y_2 - y_1$ reprezintă tocmai variaţia concentraţiei în ioni de Ca^{2+}, deci $\Delta[Ca^{2+}]$, iar $t_2 - t_1$ este Δt.

Examinînd triunghiul ABC se constată că

$$\text{tg}\ \widehat{BAC} = \frac{\overline{BC}}{\overline{AB}} \text{ sau tg}\ \alpha = \frac{y_2 - y_1}{t_2 - t_1},$$

$$\text{deci tg}\ \alpha = \frac{\Delta[Ca^{2+}]}{\Delta t} = \bar{v} \text{ (viteza medie).}$$

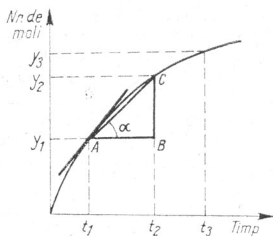


Fig. 2.9. Variaţia numărului de moli de CO_2 la diferite intervale de timp.

Din punct de vedere geometric viteza medie este numeric egală cu tangenta unghiului α. Dacă intervalul ΔT se scurtează foarte mult, deci t_2 se apropie de t_1, unghiul α se măreşte. În acest caz putem considera că

$$v = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\Delta[Ca^{2+}]}{\Delta t}$$

Coarda $\overline{AC}$ devine tangentă la curbă iar tg α în punctul t_1 reprezintă viteza la un moment dat.

Această expresie reprezintă o derivată $v = \frac{d[Ca^{2+}]}{dt}$ sau se poate scrie $v = \frac{dc}{dt}$. Deci viteza la un anumit moment reprezintă derivata concentraţiei în funcţie de timp.

În figura 2.10 este reprezentată o metodă grafică de calcul al vitezei în diferite momente — deci al vitezei la un moment dat. Astfel la momentul t_1 viteza este $\operatorname{tg} \alpha_1 = \frac{z_1}{x_1}$; la momentul t_2, $\operatorname{tg} \alpha_2 = \frac{z_2}{x_2}$; iar la momentul t_3 viteza este $\operatorname{tg} \alpha_3 = \frac{z_3}{x_3}$.

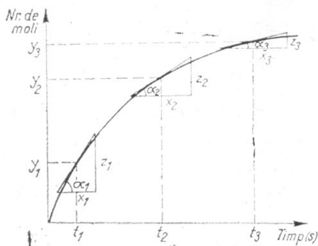
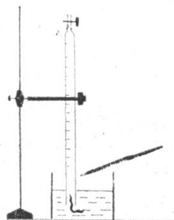


Fig. 2.10. Calcularea vitezei de reacție prin metoda grafică.


Fig. 2.11

Temă. Măsurați volumul de hidrogen degajat în urma reacției dintre magneziu și acid clorhidric cu ajutorul unei instalații de felul celei prezentate în figura 2.11 (se va folosi o soluție HCl 0,1N). Umpleți biureta și cristalizorul cu acid clorhidric, iar apoi introduceți o panglică de magneziu (în biuretă). Citind volumul de hidrogen degajat, din minut în minut, se poate trasa graficul reprezentînd volumul de gaz degajat la anumite intervale de timp. Calculați viteza medie a acestui proces.

Reacția de esterificare, cît și reacția de hidroliză, sînt procese lente, reversibile, care pot fi studiate din punct de vedere cinetic.

Teme. 1) Studiind reacția de hidroliză a acetatului de etil s-au obținut datele din tabelul 2.1. Trasați curba $[CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5] = f(t)$ și calculați panta în punctul $t = 60$ minute.

2) Viteza reacției: $2N_2O_5 \rightleftarrows 4NO + O_2$ variază în timp conform datelor din tabelul 2.2 de mai jos. Folosind aceste date trasați graficul $v = f(t)$.

Tabel 2.1

t(min)	$[CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5]$ $\frac{mol}{l}$
0	0,
30	0,19
60	0,13
90	0,082
120	0,053
150	0,035

Tabel 2.2

timp (s)	viteza moli/l. min
0	0
184	$1,36 \cdot 10^{-3}$
319	$1,26 \cdot 10^{-3}$
526	$1,16 \cdot 10^{-3}$
867	$0,94 \cdot 10^{-3}$

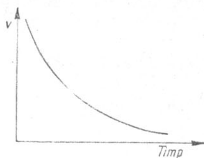


Fig. 2.12. Variația vitezei reacțiilor chimice în timp.

Dacă examinăm valorile vitezelor de reacție obținute în studiul unei serii de reacții chimice se ajunge ușor la concluzia că viteza de reacție scade în timp (fig. 2.12).

2.4. Factori care influențează viteza de reacție

Practica experimentală arată că viteza reacțiilor chimice este influențată de concentrație, temperatură, suprafață de contact și catalizator.

2.4.1. Influența concentrației reactanților asupra vitezei de reacție

Experiență. Introduceți în trei eprubete aceeași cantitate de zinc (cîte două granule) apoi în prima 2 ml HCl 0,1 N, în a doua 2 ml HCl 1 N, iar în a treia 2 ml HCl 2N. Se observă că reacția decurge cu viteză mai mare în eprubeta a doua decît în prima și în eprubeta a treia decît în a doua.

Se constată deci că viteza depinde de concentrația reactanților. În general, cînd se mărește concentrația acestora, viteza de reacție crește.

Conform teoriei ciocnirilor, viteza unei reacții este dată de numărul ciocnirilor eficace care au loc în unitatea de timp. Prin mărirea concentrației unuia dintre reactanți sau a ambilor numărul particulelor din unitatea de volum crește, deci probabilitatea ca acestea să se ciocnească în unitatea de timp este mai mare. În consecință viteza de reacție crește cu mărirea concentrației.

Experiență. Efectuînd reacția dintre tiosulfat de sodiu și acid sulfuric se va stabili dependența: viteză — concentrație. În urma reacției:



$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + SO_2 + S + H_2O$$

sulful precipită. Se lucrează la concentrații diferite de tiosulfat, concentrația în acid rămînînd constantă.

Timpul de reacție este considerat timpul scurs de la amestecarea reactanților pînă la apariția primelor particule de precipitat. Se vor folosi soluții de $Na_2S_2O_3$ — 75 g/l și de H_2SO_4 concentrat ($\rho = 1,83$ g/cm³) — 15 ml/l. Se introduc în patru eprubete soluții de tiosulfat de diferite concentrații obținute conform indicațiilor din tabelul 2.3. În alte patru eprubete se introduc solu-

Tabel 2.3

Nr. eprubetei	Volum în ml $Na_2S_2O_3$ (a)	Volum în ml H_2O (b)	Conc. sol. $Na_2S_2O_3$ $\frac{a}{a+b}$	Volum H_2SO_4 ml	Timp t (s)	Viteză $v = 1/t$	lg(v)	lg $[Na_2S_2O_3]$
1	6	0	1					
2	4	2	2/3					
3	3	3	1/2					
4	2	4	1/3					
5,6	—	—	—	cîte				
7,8				6 ml				

ție de H_2SO_4 (cîte 6 ml în fiecare eprubetă). După pregătirea celor 8 eprubete cu soluție se trece la efectuarea reacției chimice și la măsurarea timpului pînă la apariția primelor particule de precipitat. Se introduce conținutul unei eprubete cu 6 ml H_2SO_4 în prima eprubetă cu tiosulfat, se măsoară timpul (cu un cronometru) pînă la apariția sulfului coloidal. Se repetă experiența cu eprubetele 2, 3, 4 și cu cîte o eprubetă cu acid.

După completarea primelor rubrici din tabel referitoare la concentrația reactanților și timp se va calcula viteza reacțiilor pentru fiecare experiență. S-a stabilit relația $\bar{v} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$ (viteza reprezintă variația concentrației în unitatea de timp). Se va lua în considerare faptul că sulful coloidal care rezultă în urma reacției devine observabil în momentul cînd concentrația acestuia atinge o anumită valoare. Acestei valori îi corespunde în toate experiențele variația Δc a concentrației reactantului ($Na_2S_2O_3$). Se poate alege, în mod arbitrar, mărimea Δc ca unitate de măsură a variației concentrației ($\Delta c = 1$). În aceste condiții viteza de reacție este numeric egală cu valoarea reciprocă a intervalului de timp scurs din momentul amestecării reactanților și pînă în momentul cînd apar particule vizibile de sulf coloidal. Așadar, pentru calculul vitezei de reacție se poate utiliza relația $v = 1/t$.

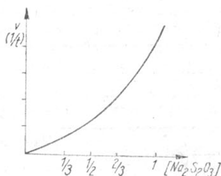


Fig. 2.13

Cu datele obținute se trasează graficul dependenței vitezei reacției de concentrația soluțiilor de $Na_2S_2O_3$ utilizate în cele patru experiențe (fig. 2.13). După cum era de așteptat, viteza de reacție crește cu creșterea concentrației în tiosulfat. Deci într-o primă etapă se poate scrie: $v = f(c)$, adică viteza depinde de concentrație.

Temă. Studiindu-se reacția de descompunere a pentaoxidului de diazot $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$, s-au obținut datele din tabelul 2.4. Stabiliți viteza medie pentru fiecare interval de timp. Cunoscînd definiția vitezei de reacție stabiliți unitățile de măsură pentru aceasta. Trasați graficul de dependență: viteză — concentrație.

Tabel 2.4

timp (min)	N_2O_5 (mol/l)	viteză $\bar{v}$
0	2,33	
184	2,08	
319	1,91	
526	1,67	
867	1,35	

2.4.1.1. *Ordin de reacție. Molecularitate*

Să considerăm o reacție de tipul $aA + bB \rightarrow$ Produși, în care a și b sînt coeficienții stoichiometrici ai reactanților A și B. Pentru acest tip de reacție viteza va depinde de concentrațiile lui A și B la anumite puteri și de o serie de alți factori cum ar fi: temperatura, presiunea, catalizatorii etc. Acțiunea

tuturor acestor factori se înglobează într-o constantă k — denumită constantă de viteză. În aceste condiții viteza de reacție se va exprima prin relația:

$$v = k \cdot [A]^{n_A} [B]^{n_B}$$ care reprezintă *legea vitezei*,

n_A și n_B, puterile la care apar concentrațiile în ecuația de viteză, sînt definite ca ordine parțiale de reacție (față de componentul A sau față de B). Ordinul total de reacție se obține însumînd ordinele parțiale $n_A + n_B = n$.

Ordinele parțiale de reacție n_A și n_B diferă uneori de coeficienții stoechiometrici a respectiv b. Suma coeficienților $a + b = m$ reprezintă molecularitatea reacției. Aceste două mărimi: ordin de reacție și molecularitate coincid numai în cazul reacțiilor elementare foarte simple.

Studiind reacția $CO(g) + NO_2(g) \rightarrow CO_2(g) + NO(g)$ pentru diferite concentrații în oxid de carbon și dioxid de azot se obțin diferite viteze de reacție (datele sînt prezentate în tabelul 2.5).

Tabel 2.5

Nr. crt.	CO $\frac{mol}{l}$	NO_2 $\frac{mo}{l}$	v $\frac{mol}{l \cdot s}$
1	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$0,17 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$
2	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$0,34 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-8}$
3	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$0,68 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-8}$
4	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$0,34 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-8}$
5	$10,2 \cdot 10^{-4}$	$0,34 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-8}$
6	$15,3 \cdot 10^{-4}$	$0,34 \cdot 10^{-4}$	$10,2 \cdot 10^{-8}$

Ecuația de viteză va fi:

$$v = k[CO]^{n_{CO}} \cdot [NO_2]^{n_{NO_2}}$$

unde n_{CO} și n_{NO_2} sînt ordine parțiale de reacție. Examinînd datele primelor trei experiențe se constată că dacă se menține constantă concentrația în CO, dublarea concentrației în NO_2 conduce la o dublare a vitezei de reacție. Deci n_{NO_2} trebuie să fie egal cu unitatea, ordinul parțial în raport cu NO_2 este 1. Datele experiențelor 4, 5 și 6 obținute la concentrații constante în NO_2 indică faptul că la dublarea concentrației oxidului de carbon se dublează și viteza. Și în acest caz $n_{CO} = 1$, deci și față de acest component ordinul de reacție este egal cu unitatea. În aceste condiții ordinul total de reacție este doi. Molecularitatea, reprezentînd suma coeficienților stoichiometrici ai CO și NO_2, este doi. Aceasta este deci o reacție chimică pentru care ordinul de reacție corespunde cu molecularitatea.

O altă metodă folosită pentru stabilirea ordinului de reacție este cea grafică. Ne propunem să stabilim ordinul de reacție față de tiosulfatul de sodiu în reacția acestuia cu acidul sulfuric. În acest scop folosim datele obținute și înregistrate în tabelul 2.3. Ecuația vitezei de reacție pentru acest proces este:

$$v = k[Na_2S_2O_3]^{n_{Na_2S_2O_3}} \cdot [H_2SO_4]^{n_{H_2SO_4}}$$

Întrucît concentrația în acid sulfuric este constantă în toate experiențele, ea poate fi inclusă în constanta k, aceasta notîndu-se în acest caz cu k' deci:

$$v = k' \cdot [Na_2S_2O_3]^{n_{Na_2S_2O_3}}$$

Logaritmăm expresia şi obţinem:

$$\lg(v) = \lg k' + n_{Na_2S_2O_3} \cdot \lg[Na_2S_2O_3]$$

relaţie care exprimă o dependenţă liniară dintre $\lg(v)$ şi $\lg[Na_2S_2O_3]$ (ecuaţia generală a unei drepte fiind $y = a + bx$); $x = \lg[Na_2S_2O_3]$; $y = \lg(v)$; $a = \lg(k')$; $b = n_{Na_2S_2O_3}$. Deci panta dreptei obţinute ($tg\alpha$) este ordinul de reacţie în raport cu tiosulfatul de sodiu (fig. 2.14).

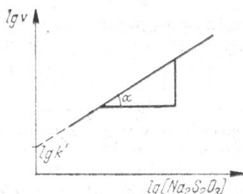


Fig. 2.14

Pentru trasarea graficului completaţi tabelul 2.3 la ultimele două rubrici, ($\lg v$) şi ($\lg[Na_2S_2O_3]$). Cu datele obţinute trasaţi graficul.

Teme. *1)* Expresia vitezei reacţiei chimice: $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ este $v = k \cdot [H_2] \cdot [I_2]$. Care este molecularitatea şi ordinul de reacţie pentru fiecare reactant?

2) Cunoscînd că reacţia de descompunere a pentaoxidului de diazot: $2\ N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$ se caracterizează prin legea de viteză $v = k \cdot [N_2O_5]$ stabiliţi molecularitatea şi ordinul în raport cu pentaoxidul de diazot.

Să examinăm reacţia $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ din punct de vedere cinetic, aceasta fiind o reacţie cu importanţă deosebită în industria acidului sulfuric şi azotic. Ecuaţia vitezei este:

$$v = k[NO]^2[O_2]$$

Deci atît ordinul total de reacţie cît şi molecularitatea sînt 3. Dacă se lucrează în exces de oxigen ordinul de reacţie devine 2 întrucît concentraţia în oxigen este constantă şi poate fi introdusă în constanta k, ecuaţia de viteză devine $v = k[NO_2]^2$. Cînd reacţia are loc la concentraţii foarte mari de NO_2, aceasta poate fi introdusă în constanta de viteză şi ecuaţia de viteză este: $v = k[O_2]$. Ordinul de reacţie în acest caz este 1. În ambele cazuri a avut loc o degenerare de ordin, ordinul de reacţie nu mai corespunde molecularităţii.

Temă. Cum variază viteza de reacţie: $v = k[A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B}$ în funcţie de concentraţie pentru valorile n_A şi n_B indicate în tabelul 2.6 de mai jos?

Tabel 2.6

[B] = constant	$n_A = 0$	$n_A = 1$	$n_A = 2$	$n_A = 3$
[A]				
[A] se dublează				
[A] se triplează				
[A] = constant	$n_B = 0$	$n_B = 1$	$n_B = 2$	$n_B = 3$
[B]				
[B] se dublează				
[B] se triplează				

Care sînt ordinele de reacţie în cazul în care concentraţia variază în raportul:

1 : 2 : 3 dacă

v variază în rapoartele: 1 : 1 : 1 $\quad n_A$ sau n_B = ?

1 : 2 : 3 $\quad n_A$ sau n_B = ?

1 : 4 : 9 $\quad n_A$ sau n_B = ?

1 : 8 : 27 $\quad n_A$ sau n_B = ?

2.4.1.2. *Clasificarea reacţiilor chimice din punct de vedere cinetic*

Din punct de vedere cinetic reacţiile se pot clasifica după ordin în reacţii de ordinul 1, de ordinul 2 etc. De asemenea s-au pus în evidenţă şi ordine de reacţie fracţionare. Reacţiile se pot clasifica şi în funcţie de molecularitate în reacţii monomoleculare, dimoleculare etc. Ordinul de reacţie coincide cu molecularitatea numai în cazul reacţiilor simple, care decurg într-o singură etapă.

Reacţii de ordinul 1

Expresia generală a unei reacţii de acest tip este:



$$A \rightarrow \text{Produşi}$$

Din această categorie fac parte numeroase reacţii studiate în chimia organică, anorganică şi nucleară, ca de exemplu:

— descompunerea bromurii de etil: $C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + HBr$,

— descompunerea diazoderivaţilor; descompunerea diazometanului decurge conform reacţiei: $CH_3—N = N—CH_3 \rightarrow C_2H_6 + N_2$,

— izomerizarea unor compuşi organici: ciclobutenă → 1,3-butadienă,

— dezintegrările elementelor radioactive (naturale şi artificiale) (tabelul 2.7).

Tabel 2.7

Izotop	Reacţie	Timp de înjumătăţire $t_{1/2}$
$^{14}_{6}C$	$^{14}_{6}C \rightarrow ^{14}_{7}N + e^-$	$5{,}76 \cdot 10^3$ ani
$^{131}_{53}I$	$^{131}_{53}I \rightarrow ^{131}_{54}Xe + e^-$	8 zile
$^{235}_{92}U$	$^{235}_{92}U \rightarrow ^{231}_{90}Th + ^{4}_{2}He$	$7 \cdot 10^3$ ani

Pentru toate aceste procese ecuaţia de viteză este de forma: $v = k_1\ [A]$ (k_1 este constanta de viteză pentru reacţiile de ordinul 1). Viteza v se exprimă în $\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$, concentraţia în $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$, deci k_1 în s^{-1}.

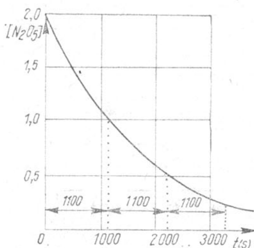


Fig. 2.15. Stabilirea timpului de înjumătăţire prin metoda grafică pentru reacţia de descompunere a N_2O_5.

Reacţiile de ordinul 1 se caracterizează prin timpul de înjumătăţire $t_{1/2}$, mărime definită ca timpul în care a reacţionat jumătate din cantitatea iniţială de substanţă. Pentru reacţiile de ordinul 1 acesta este o constantă specifică fiecărei reacţii, dependentă numai de $k \left(t_{1/2} = \frac{0{,}693}{k}\right)$.

În tabelul 2.7 sînt date valorile timpilor de înjumătăţire pentru o serie de reacţii de dezintegrare.

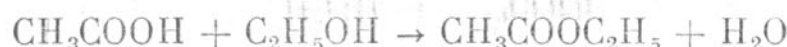
Să considerăm reacţia de descompunere a $N_2O_5 \left(N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2} O_2\right)$ şi să reprezentăm grafic variaţia concentraţiei pentaoxidului de diazot în timp (dedusă din variaţia de presiune, aşa cum rezultă din legea gazelor perfecte) (fig. 2.15).

Din grafic se poate vedea clar că scăderea concentrației pentaoxidului la jumătate (de la 2 la 1) are loc într-un interval de 1 100 s. Scăderea concentrației de la 1 la 0,5 se produce tot într-un interval de timp egal cu 1 100 s și așa mai departe. Deci timpul de înjumătățire pentru această reacție este 1 100 s.

Reacții de ordinul 2

Forma generală a reacțiilor de ordinul 2 este: A + B → Produși. Ca exemple de reacții de ordinul 2 pot fi date următoarele reacții:

— esterificarea alcoolilor, de exemplu formarea acetatului de etil:



$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

— reacții între molecule simple în fază gazoasă:



$$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI; \quad C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$$

Ecuația de viteză pentru toate procesele de acest tip se poate scrie astfel: $v = k_2 \cdot [A] \cdot [B]$ (k_2 este constanta de viteză pentru reacțiile de ordinul 2).

Pentru a stabili unitățile în care se exprimă k_2 înlocuim în ecuația vitezei fiecare termen cu unitățile sale de măsură (viteza are ca unitate de măsură $\frac{mol}{l \cdot s}$, iar concentrația $\frac{mol}{l}$):

$$\frac{mol}{l \cdot s} = k_2 \frac{mol}{l} \cdot \frac{mol}{l} \quad \text{deci} \quad k_2 = \frac{l}{mol \cdot s}$$

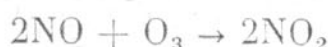
Teme. *1)* Scrieți ecuația de viteză pentru un proces de tipul 2A → → Produși.

2) S-a studiat reacția dintre trietilamină $(CH_3CH_2)_3N$ și iodură de metil (CH_3I) în soluție de nitrobenzen. Valorile vitezei de reacție pentru diferite concentrații ale reactanților sînt indicate în tabelul 2.8. Stabiliți ordinele de reacție. Scrieți ecuația de viteză a acestui proces și calculați constanta de viteză.

Tabel 2.8

v mol/l. s	$(CH_3CH_2)_3N$ mol/l	CH_3I mol/l
$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,02	0,02
$2,0 \cdot 10^{-2}$	0,02	0,04
$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,01	0,04

Reacțiile de ordinul 3 sînt mult mai complicate (A + C + B → Produși), iar tratarea lor din punct de vedere cinetic este dificilă. O reacție de acest tip poate fi considerată oxidarea oxidului de azot la dioxid



$$2NO + O_3 \rightarrow 2NO_2$$

2.4.1.3. *Mecanisme de reacție*

Este de menționat că există numeroase reacții chimice a căror viteză nu se poate exprima ca funcție de putere a concentrației:

$$v = k \cdot c^n$$

Astfel viteza reacției: $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$, de formare a acidului bromhidric nu se poate exprima prin ecuația:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k \cdot [H_2] \cdot [Br_2]$$

Studiile experimentale au arătat că viteza acestui proces depinde și de concentrația acidului bromhidric, potrivit expresiei:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]}{k' + \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

unde k și k' sînt constante, independente de concentrație.

Reacțiile de acest tip decurg în mai multe etape și nu pot fi caracterizate prin valori ale ordinului de reacție egale cu coeficienții stoechiometrici.

În studiul cinetic al acestor reacții operăm cu diferite tipuri de ecuații; ecuații stoechiometrice ale reacțiilor chimice, ecuații cinetice care exprimă viteza de reacție în funcție de concentrațiile inițiale ale substanțelor și ecuații stoechiometrice ale reacțiilor parțiale.

Ecuațiile chimice (stoechiometrice) nu dau indicații asupra „drumului" parcurs de reactanți pentru a se produce o reacție chimică — nu precizează deci mecanismul de reacție. Să încercăm să comparăm mecanismele de reacție dintre hidrogen și iod și dintre hidrogen și clor. Într-o primă etapă am fi tentați să afirmăm că aceste mecanisme pot fi asemănătoare avînd în vedere natura reactanților și a produșilor (hidrogen, halogen și acid halogenat). Un studiu al acestor două reacții stabilește faptul că reacția dintre hidrogen și iod este o reacție reversibilă, dimoleculară, care se produce prin ciocnirea unei molecule de hidrogen cu una de iod (după cum s-a studiat). Reacția dintre hidrogen și clor are loc în prezența luminii, molecula de clor se rupe formîndu-se atomi foarte activi



$$Cl_2 \xrightarrow{\text{lumină}} 2Cl\cdot \qquad \Delta H = +56{,}8 \text{ kcal} \qquad (1)$$

Aceștia dau naștere unei succesiuni de reacții:



$$Cl\cdot + H_2 \rightarrow HCl + H\cdot \qquad \Delta H = +1{,}0 \text{ kcal} \qquad (2)$$



$$H\cdot + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl\cdot \qquad \Delta H = -44{,}8 \text{ kcal} \qquad (3)$$

care poate fi întreruptă prin reacții de tipul:



$$2Cl\cdot \rightarrow Cl_2 \qquad (4)$$



$$H\cdot + Cl\cdot \rightarrow HCl \qquad (5)$$

Astfel de procese se numesc reacții în lanț și se caracterizează prin trei etape importante: inițierea lanțului (1), propagarea (2, 3) și întreruperea acestuia (4, 5).

Această reacție de sinteză $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$, cu mecanism în lanț, este utilizată și în industrie la obținerea acidului clorhidric în combinatele chimice de la Govora și Borzești.

Arderea hidrogenului în clor (reacţia are loc la circa 1 500°C şi este favorizată de prezenţa luminii) se realizează în sobe de sinteză (fig. 2.16), confecţionate din cuarţ, materiale ceramice sau oţeluri speciale. Se folosesc aceste materiale întrucît acidul clorhidric are o acţiune puternică corosivă.

Soba, de formă cilindrică, se compune din mai multe tuburi de cuarţ care se introduc unul în altul (fig. 2.16—*1*). La partea inferioară a sobei este montat arzătorul (*2*) compus din două tuburi de cuarţ concentrice pentru admisia hidrogenului şi respectiv a clorului. Dispozitivul *3* este denumit vizor şi este utilizat pentru aprinderea hidrogenului la punerea în funcţiune a sobei.

Din soba de sinteză, acidul clorhidric iese pe la partea superioară, este răcit şi apoi se absoarbe în apă în scopul obţinerii unor soluţii concentrate (30—33%) care pot fi uşor de transportat şi utilizat. Întrucît soluţiile de acid clorhidric sînt foarte corosive, instalaţiile necesare absorbţiei se execută din cuarţ, gresie antiacidă sau grafit.

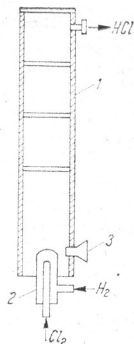


Fig. 2.16. Reactorul pentru obţinerea HCl.

Temă. Scrieţi reacţia de clorurare a metanului, indicînd etapele de iniţiere, propagare şi întrerupere a lanţului.

O reacţie chimică poate avea loc într-o singură etapă, sau în mai multe etape. Suma ecuaţiilor etapelor intermediare reprezintă ecuaţia stoechiometrică globală. Astfel unei reacţii care are loc în urma unui proces care se desfăşoară în două etape de forma



$$A + A \rightarrow C \qquad (1)$$



$$C + B \rightarrow D \qquad (2)$$

îi corespunde următoarea ecuaţie stoechiometrică:

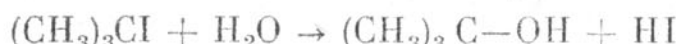


$$2A + B \rightarrow D$$

Elucidarea mecanismului unei reacţii prin punerea în evidenţă a etapelor intermediare şi a speciilor active (C în exemplul precedent) constituie una dintre problemele cele mai dificile cu care este confruntată cinetica chimică.

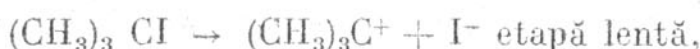
Dacă una din etape este mai lentă (în cazul nostru 1) ea este determinantă de viteză, deci ea controlează viteza de reacţie. În acest caz $v = k \cdot [A]^2$, iar C este un intermediar.

Să considerăm reacţia de hidroliză a unui derivat halogenat:

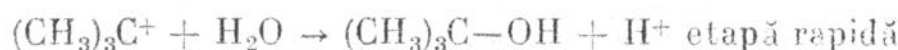


$$(CH_3)_3CI + H_2O \rightarrow (CH_3)_3\,C{-}OH + HI$$

ecuaţia de viteză este de forma $v = k[(CH_3)_3CI]$. Mecanismul posibil pentru această reacţie se poate exprima prin ecuaţiile:



$$(CH_3)_3\,CI \rightarrow (CH_3)_3C^+ + I^- \text{ etapă lentă,}$$

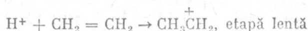


$$(CH_3)_3C^+ + H_2O \rightarrow (CH_3)_3C{-}OH + H^+ \text{ etapă rapidă}$$

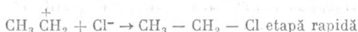


$$H^+ + I^- \rightarrow HI \text{ etapă rapidă.}$$

Temă. Pentru reacția de adiție a acidului clorhidric la etenă s-a propus următorul mecanism:



$$H^+ + CH_2 = CH_2 \rightarrow CH_3\overset{+}{C}H_2, \text{ etapă lentă}$$



$$CH_3\overset{+}{C}H_2 + Cl^- \rightarrow CH_3 - CH_2 - Cl \text{ etapă rapidă}$$

Scrieți expresia vitezei de reacție și ecuația reacției globale.

Dacă o reacție chimică ($A + B \rightarrow C$) are loc în mai multe etape, în diagrama de variație a energiei potențiale vor apărea o serie de maxime corespunzătoare complexului activat al fiecărei etape (fig. 2.17). Căldura de reacție nu este influențată de mecanismul reacției chimice, deoarece în expresia acesteia:

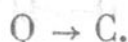
$$\Delta H = E_P - E_R$$

intervine doar energia stării inițiale și finale.

Să considerăm o reacție $A + B \rightarrow C$ care are loc în două etape:



$$A + B \rightarrow Q$$



$$Q \rightarrow C.$$

Diagrama energiei potențiale este prezentată în figura 2.18. Maximele curbei corespund celor doi complecși activați ai celor două procese. Al doilea proces va fi mai rapid întrucît energia de activare este mai scăzută.

Temă. Din diagrama prezentată în figura 2.18 stabiliți energia de activare a fiecărei etape.

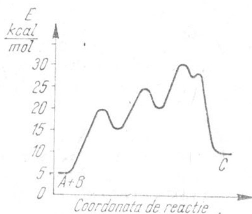


Fig. 2.17. Variația energiei potențiale pentru o reacție ce decurge în mai multe etape.

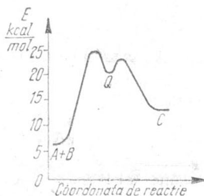


Fig. 2.18

2.4.2. Influența temperaturii asupra vitezei de reacție

În general viteza reacțiilor chimice se modifică considerabil sub acțiunea temperaturii. Marea majoritate a reacțiilor chimice au loc cu viteză mai mare la temperaturi mai ridicate. Creșterea temperaturii produce o creștere a vitezei particulelor reactante, fenomen ce este reprezentat în

figura 2.19. Creșterea temperaturii produce o creștere considerabilă a vitezei, deci a energiei cinetice. Numărul ciocnirilor eficace dintre particulele care ating energia de activare E_a crește în unitate de timp, deci viteza procesului crește de asemenea.

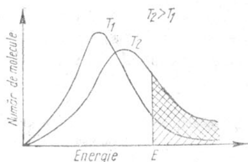


Fig. 2.19.

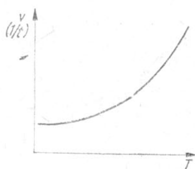


Fig. 2.20.

Pentru a studia influența temperaturii asupra vitezei de reacție vom examina comportarea sistemului tiosulfat de sodiu-acid sulfuric la diferite temperaturi.

În acest caz menținem constante concentrațiile tiosulfatului de sodiu și acidului sulfuric și măsurăm vitezele de reacție (la fel ca și în cazul influenței concentrației asupra vitezei de reacție) la diferite temperaturi.

Experiență. În patru eprubete se introduc cîte 4 cm^3 soluție de tiosulfat de sodiu ($Na_2S_2O_3$) de concentrație 75 g/l, iar în alte patru eprubete se introduc cîte 4 cm^3 soluție H_2SO_4 (15 ml/l). Se pun toate eprubetele într-un pahar Berzelius cu apă care se încălzește. În apă este introdus un termometru cu ajutorul căruia se măsoară temperatura. Se va măsura viteza reacției dintre tiosulfatul de sodiu și acidul sulfuric la: 30°C, 40°C, 50°C, 60°C. La temperaturile indicate se scot cîte două eprubete (1-1a, 2-2a etc.) din paharul Berzelius și se amestecă conținutul lor. Se notează timpul scurs de la amestecarea soluțiilor pînă la apariția primelor particule de precipitat, adică de sulf. Apoi se calculează viteza de reacție cu ajutorul relației $v = 1/t$. După completarea tabelului 2.9 cu datele experimentale, se trasează graficul de dependență a vitezei de temperatură (fig. 2.20).

Tabel 2.9

Nr. eprubetei	Vol. sol. $Na_2S_2O_3$	Vol. sol. H_2SO_4	Temperatura t°C	Temperatura T°K	Timp t(s)	Viteză $v = 1/t$	$\left(\ln \frac{1}{t}\right)$	$1/T$
1	4 ml	(1a) 4 ml	30°	303°				
2	4 ml	(2a) 4 ml	40°	313°				
3	4 ml	(3a) 4 ml	50°	323°				
4	4 ml	(4a) 4 ml	60°	333°				

Din grafic se vede clar faptul că viteza acestei reacții chimice crește cu creșterea temperaturii.

Influența concentrațiilor reactanților asupra vitezei de reacție apare explicit în ecuația de viteză: $v = k[A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B}$.

Influența temperaturii asupra vitezei de reacție apare implicit în constanta de viteză k. Dependența constantei de viteză de temperatură este dată de ecuația lui Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

unde E_a este energia de activare, T — temperatura absolută, R — constanta gazelor ideale iar A este o constantă caracteristică fiecărei reacții ($A = \rho \cdot Z$; Z este numărul de ciocniri pe care moleculele le execută într-o secundă și ρ este fracțiunea de ciocniri eficace).

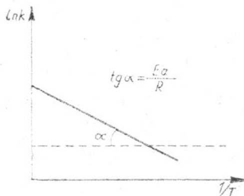


Fig. 2.21

Cunoscînd relația de dependență a constantei de viteză de temperatură se poate stabili, printr-o metodă grafică, energia de activare a diferitelor procese. În acest scop se logaritmează ecuația lui Arrhenius și se obține:

$$\ln(k) = \ln(A) + \left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot \ln e \quad (\ln e = 1) \text{ deci:}$$

$\ln(k) = \ln(A) - \dfrac{E_a}{RT}$. Această expresie este o funcție liniară prin reprezentarea căreia se obține o dreaptă ($y = a - b \cdot x$); unde

$$x = 1/T,\ y = \ln k,\ a = \ln(A),\ b = -E_a/R \text{ (fig. 2.21).}$$

Deci reprezentînd $\ln(k)$ în funcție de $1/T$ se va obține o dreaptă din panta căreia se va putea calcula energia de activare, întrucît $\text{tg}\alpha = -E_a/R$.

Temă. Folosind metoda prezentată pentru calculul energiei de activare, calculați această mărime pentru reacția dintre tiosulfat de sodiu și acid sulfuric.

Indicații. Expresia vitezei de reacție este de forma:

$$v = k[Na_2S_2O_3]^{n_{Na_2S_2O_3}} \cdot [H_2SO_4]^{n_{H_2SO_4}}.$$

Înlocuind pe v cu $1/t$ și pe k cu relația lui Arrhenius, se obține:

$$\frac{1}{t} = A \cdot e^{-E_a/RT} [Na_2S_2O_3]^{n_{Na_2S_2O_3}} \cdot [H_2SO_4]^{n_{H_2SO_4}}.$$

Introducem toate constantele în constanta k'. (Atît A cît și concentrațiile sînt constante, deoarece s-a lucrat cu aceleași soluții de tiosulfat și de acid.) Expresia vitezei devine:

$$\frac{1}{t} = k' \cdot e^{-E_a/RT}.$$

Logaritmînd această expresie se obține: $\ln\left(\dfrac{1}{t}\right) = \ln(k') - \dfrac{E_a}{RT}$.

Cu valorile calculate în prealabil ale $\ln\left(\dfrac{1}{t}\right)$ și $1/T$, notate în tabelul 2.9, trasați graficul și calculați, din panta dreptei, energia de activare.

Pentru a determina experimental energia de activare a unei reacţii chimice este necesar să se cunoască constantele de viteză la diferite temperaturi. Astfel cunoscînd constanta de viteză la temperatura $T_1 : \ln(k_1) = \ln(A) - (E_a/RT_1)$ şi la temperatura $T_2 : \ln(k_2) = \ln(A) - (E_a/RT_2)$ se poate elimina mărimea $\lg(A)$ prin scăderea celor două ecuaţii, obţinîndu-se expresia:

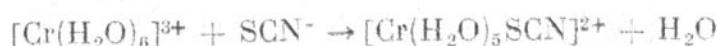
$$\ln(k_2) - \ln(k_1) = -E_a/RT_2 + E_a/RT_1 \text{ sau}$$

$$\ln(k_2/k_1) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

din care se poate calcula energia de activare

$$E_a = -R \ln \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2}.$$

Temă. Să considerăm reacţia dintre ionul hexaacvocrom şi ionul tiocianat cu formarea unui ion complex:



$$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + SCN^- \rightarrow [Cr(H_2O)_5SCN]^{2+} + H_2O$$

avînd ecuaţia de viteză:

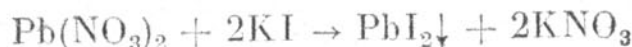
$$v = k \cdot [[Cr(H_2O)_6]^+] \cdot [SCN^-]$$

Valoarea lui k la 14°C este $2{,}0 \cdot 10^{-6}$ l/mol · s iar la 30°C este $2{,}3 \cdot 10^{-5}$ l/mol · s. Care este energia de activare în acest caz? ($R = 8{,}31$ J/mol · grad).

2.4.3. Influenţa suprafeţei de contact asupra vitezei de reacţie

Suprafaţa de contact este un factor care influenţează considerabil viteza reacţiilor chimice, în sistem eterogen.

Experienţă. În trei pahare conice se introduce azotat de plumb şi iodură de potasiu, după cum urmează: în prima se pun cîteva cristale de azotat de plumb şi cîteva cristale de iodură de potasiu, în a doua, pulbere de azotat şi iodură iar în a treia, soluţii de azotat de plumb şi iodură de potasiu. În toate cazurile are loc reacţia chimică a cărei ecuaţie stoechiometrică este



$$Pb(NO_3)_2 + 2KI \rightarrow PbI_2\downarrow + 2KNO_3$$

PbI_2 rezultată este un precipitat de culoare galbenă.

Se constată că reacţia are loc practic instantaneu în soluţie şi cu viteză mică în amestecul pulverulent; cînd reactanţii sînt sub formă de cristale, viteza reacţiei este mai mică decît în cazul precedent.

Care este explicaţia variaţiei vitezei de reacţie în cele trei cazuri?

În soluţie, reactanţii se amestecă la nivel molecular, iar reacţia decurge cu viteză mare, deoarece probabilitatea ciocnirii a două particule (ioni Pb^{2+} şi I^-) este foarte mare în masa fluidului. Dimpotrivă, în amestecul pulverulent reacţia nu are loc în întreaga masă a sistemului, ci este localizată la nivelul punctelor în care granulele de $Pb(NO_3)_2$ şi KI vin în contact.

În cazul cristalelor numărul punctelor de contact este şi mai mic.

Evident, numărul punctelor de contact care se stabilesc între granulele reactanților solizi este cu atît mai mare cu cît aceștia au un grad de dispersie mai mare (cu cît diametrul particulelor este mai mic).

Concluzie. Faptul că viteza de reacție în pulbere este mai mare decît cea observată în amestecul de cristale dovedește că în sistemele eterogene desfășurarea procesului chimic este favorizată de existența unor suprafețe de contact cît mai mari.

Temă. În două eprubete cu tub lateral se introduce aceeași masă de fier: în prima pilitură de fier, iar în a doua o sîrmă de fier. Se adaugă apoi în ambele eprubete cîte 3 ml HCl 2N. Hidrogenul obținut se colectează sub apă. Stabiliți în care eprubetă reacția decurge cu viteză mai mare și explicați de ce?

2.4.4. Influența catalizatorilor asupra vitezei de reacție

2.4.4.1. *Clasificarea reacțiilor catalitice*

Catalizatorii sînt substanțe care modifică viteza reacțiilor chimice, acționînd asupra mecanismului lor. Aceștia participă la reacția chimică, dar se regăsesc cantitativ la sfîrșitul ciclului de reacție. În lecțiile de chimie de pînă acum ați întîlnit o serie de reacții chimice în care se foloseau diferiți catalizatori: reacția de descompunere a cloratului de potasiu în prezență de dioxid de mangan, reacția de obținere a amoniacului pe catalizator de fier, reacția de oxidare a dioxidului de sulf în prezență de pentaoxid de vanadiu sau oxizi de azot, reacția de dehidrogenare a unor hidrocarburi în prezență de catalizatori metalici etc.

Experiență. Efectuați reacția de descompunere a apei oxigenate (H_2O_2) în absența și în prezența cîtorva substanțe: MnO_2, Fe_2O_3, SiO_2, soluție de $MnCl_2$ cu NH_3 în soluție apoasă, soluție de $FeCl_3$ cu $CuCl_2$. Observațiile sistematizați-le într-un tabel cu rubricațiile ca în tabelul 2.10.

Tabel 2.10

Sistemul studiat	Observații (viteza procesului)	Nr. de faze din sistem	Concluzii
H_2O_2			
H_2O_2 și MnO_2			
H_2O_2 și Fe_2O_3			
H_2O_2 și SiO_2			
H_2O_2 și sol. $MnCl_2$, NH_3			
H_2O_2 și sol · $FeCl_3$, $CuCl_2$			

Examinînd rezultatele din tabel se constată că unele substanțe au o acțiune catalitică mai puternică mărind considerabil viteza de reacție, altele au o acțiune mai slabă, iar altele nu acționează de loc asupra vitezei reacției chimice.

O altă concluzie care se desprinde este că sistemul reactanţi-catalizatori poate fi format dintr-o singură fază (porţiune omogenă dintr-un sistem, separată de restul sistemului prin suprafeţe de separare) sau din faze diferite (solid-gaz, solid-lichid, două lichide nemiscibile etc.).

Reacţiile în care catalizatorul şi reactanţii aparţin aceleiaşi faze se încadrează în *cataliza omogenă*, iar cele în care catalizatorul constituie o fază independentă în *cataliza eterogenă*.

Temă. Studiaţi reacţia de descompunere a $KClO_3$ în prezenţă de MnO_2, Fe_2O_3, CuO, SiO_2. Indicaţi care dintre aceste substanţe are acţiune catalitică şi care dintre catalizatori are acţiunea cea mai eficientă (Rezultatele le puteţi prezenta sub formă de tabel.)

În studiul chimiei organice s-au examinat o serie de reacţii care au loc sub acţiunea unor enzime (substanţe organice cu structură proteică). Acestea, în concentraţii foarte mici, au acţiune catalitică într-o serie de reacţii biochimice. Aproape toate transformările chimice care au loc în celulele vii, cum ar fi oxidarea care generează energie şi sinteza care produce substanţe chimice pentru celulă necesită mai mulţi biocatalizatori — în general cîte unul pentru fiecare ciclu de reacţii. Toate aceste procese se încadrează în *cataliza enzimatică.*

Toate reacţiile de fermentaţie (alcoolică, acetică, lactică etc.) studiate pînă în prezent au loc sub acţiunea unor enzime.

Temă. Scrieţi reacţiile de obţinere a alcoolului etilic şi a acidului acetic prin fermentaţie.

În concluzie fenomenele catalitice pot fi: omogene, eterogene sau enzimatice.

2.4.4.2. *Proprietăţile generale ale catalizatorilor*

Orice catalizator este caracterizat prin *activitate catalitică.* Aceasta reprezintă raportul dintre viteza reacţiei catalizate şi a celei necatalizate. Deoarece în mod obişnuit viteza procesului în absenţa catalizatorului este prea mică pentru a putea fi măsurată, activitatea catalizatorului se exprimă în funcţie de numărul de moli de produs obţinut pe unitatea de suprafaţă a catalizatorului în unitatea de timp. Activitatea catalizatorilor scade treptat în timp — se dezactivează. De aceea din timp în timp catalizatorii trebuie reactivaţi.

O clasă de substanţe denumite *promotori* măresc considerabil activitatea catalizatorilor. Este de subliniat că promotorii, în absenţa catalizatorilor, nu modifică viteza de reacţie. Astfel alumina, Al_2O_3, nu catalizează sinteza amoniacului, în schimb fierul obţinut prin reducerea oxidului Fe_3O_4 are proprietăţi catalitice în această sinteză. Se constată că în prezenţă de alumină (Al_2O_3) acţiunea catalitică a fierului creşte considerabil, deci alumina întruneşte calităţile unui promotor.

Anumite substanţe au capacitatea de a reduce sau, în unele cazuri, de a anula activitatea catalizatorilor. Aceste substanţe se numesc *otrăvuri.* Astfel catalizatorii de fier folosiţi în sinteza amoniacului sînt otrăviţi de urme de oxigen, oxid de carbon şi compuşi cu sulf. *Inhibitorii* micşorează viteza reacţiilor chimice, acţionează asupra reactanţilor şi nu asupra catalizatorului.

Experiență. Unele fructe și legume ca: merele, piersicile, cartofii se înnegresc cînd sînt tăiate și expuse în aer.

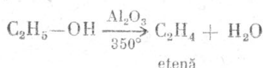
Mojarați o tabletă de vitamina C (acid ascorbic) și dizolvați-o în 50 ml apă, agitați soluția. Tăiați două felii subțiri de cartof și înmuiați una din ele în soluție de acid ascorbic iar alta în apă și lăsați-le în aer pe o hîrtie. După 20 min se observă că felia tratată cu vitamina C nu s-a înnegrit, pe cînd cea introdusă în apă se închide la culoare.

Înnegrirea fructelor sau legumelor se datorește unei reacții de oxidare în aer care se produce sub acțiunea unei enzime numită tirozinaza. Acidul ascorbic (vitamina C) împiedică această reacție de oxidare, acționînd ca inhibitor.

Acetanilida ($C_6H_5NHCOCH_3$) este inhibitor al reacției de descompunere a apei oxigenate.

De asemenea tetraetil plumbul ($Pb(C_2H_5)_4$) este un inhibitor al reacției de oxidare spontană a hidrocarburilor înainte de comanda prin scînteie, în cilindrii motoarelor cu explozie; tetraetil plumbul este numit și antidetonant, deoarece înlătură fenomenul de detonație.

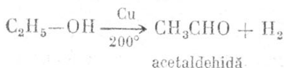
O caracteristică importantă a catalizatorilor este *selectivitatea*, manifestată prin aceea că ei favorizează numai una din mai multe reacții posibile. Astfel alcoolul etilic, în prezență de alumină la 350°C poate suferi o reacție de deshidratare:



$$C_2H_5-OH \xrightarrow[350^\circ]{Al_2O_3} C_2H_4 + H_2O$$

etenă

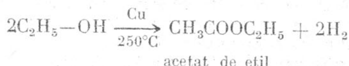
Folosind catalizatorul de cupru metalic la 200°C are loc reacția:



$$C_2H_5-OH \xrightarrow[200^\circ]{Cu} CH_3CHO + H_2$$

acetaldehidă

deci o reacție de dehidrogenare. Dacă folosim același reactant și același catalizator dar modificăm temperatura (250°C) are loc reacția:



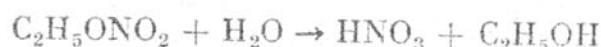
$$2C_2H_5-OH \xrightarrow[250^\circ C]{Cu} CH_3COOC_2H_5 + 2H_2$$

acetat de etil

Catalizatorii își modifică astfel selectivitatea în funcție de condițiile de de lucru.

2.4.4.3. *Autocataliza*

Fenomenul de autocataliză are loc în cazul în care unul dintre produșii de reacție are acțiune catalitică asupra reacției chimice din care rezultă. De exemplu hidroliza esterilor este catalizată de ionii H_3O^+:



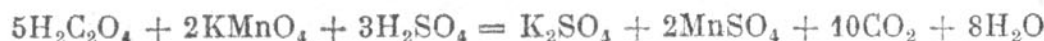
$$C_2H_5ONO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + C_2H_5OH$$

dar acidul azotic format ionizează, pune în libertate ioni H_3O^+, în consecință reacția este autocatalizată prin formarea acidului azotic.

Experiență. Urmăriți reacția de oxidare a acidului oxalic de către permanganatul de potasiu în mediu acid, ca fenomen autocatalitic. Se pregătesc două pahare Berzelius de 250 ml, soluție de acid oxalic (6 g acid oxalic în 300 ml apă distilată), 10 ml soluție H_2SO_4 concentrat, 100 ml soluție $KMnO_4$ (0,01 M), cristale de $MnCl_2$.

În fiecare pahar Berzelius se introduc: 150 ml soluție acid oxalic, 5 ml soluție acid sulfuric concentrat și 50 ml soluție de permanganat de potasiu. Într-unul dintre pahare se introduce un cristal mic de $MnCl_2$. Se agită ambele soluții și se notează timpul scurs din momentul amestecării soluțiilor pînă la decolorare pentru ambele soluții. Se va observa că soluția în care s-a adăugat clorură de mangan se decolorează mai repede decît cealaltă.

Ecuația globală a procesului redox care a avut loc este:

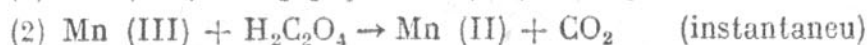


$$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$$

Această reacție nu se produce însă direct; o picătură de soluție de permanganat nu se decolorează imediat cînd este adăugată într-o soluție conținînd exces de acid oxalic și sulfuric. Culoarea roz a soluției (datorată prezenței ionului MnO_4^- persistă, dispărînd numai după un anumit interval de timp. Dacă se adaugă mai multe picături de $KMnO_4$, timpul necesar pentru decolorarea fiecărei picături descrește din ce în ce mai mult, ca, în final, culoarea să dispară imediat după adăugarea picăturii de permanganat, pînă cînd întreg acidul oxalic este consumat. Această particularitate, ce nu se observă în alte reacții de oxidare cu permanganat, indică faptul că ecuația precedentă nu dă informații referitoare la mecanismul reacției. Faptul că la început reacția este lentă, iar viteza acesteia crește pe măsură ce procesul redox avansează, arată că în perioada inițială lentă se creează condiții pentru accelerarea reacției. Decolorarea soluției se produce datorită reducerii manganului de la starea de oxidare (VII) la (III) — etapa întîi (1). Apoi manganul de la starea de oxidare (III) trece practic instantaneu în starea de oxidare (II) — aceasta este etapa a doua (2). Manganul din starea de oxidare (II) reacționează rapid cu ionul MnO_4^- (VII), formîndu-se Mn (III) foarte reactiv — etapa (3).



(1) $Mn\ (VII) + H_2C_2O_4 \rightarrow Mn\ (III) + CO_2$ (lent)



(2) $Mn\ (III) + H_2C_2O_4 \rightarrow Mn\ (II) + CO_2$ (instantaneu)



(3) $Mn\ (II) + Mn\ (VII) \rightarrow Mn(III)$ (rapid).

În stadiul inițial viteza reacției este controlată de etapa lentă (1). De îndată ce concentrația ionilor Mn (II) devine apreciabilă, reducerea permanganatului poate să se desfășoare (independent de etapa (1)) pe calea reprezentată de procesele (2) și (3). Așadar, creșterea vitezei de reacție se explică prin schimbarea mecanismului, datorită prezenței manganului în starea de oxidare (II).

În acest caz catalizatorul nu a fost introdus din afară în sistem ci s-a format în timpul perioadei lente, deci are loc un fenomen de autocataliză.

Perioada lentă de inițiere a reacției acidului oxalic cu permanganat poate fi eliminată prin introducerea, înainte de începerea reacției, a ionilor Mn^{2+}, activi din punct de vedere catalitic. Această experiență indică existența unei perioade de inițiere în reacția dintre permanganat de potasiu și acid oxalic și posibilitatea de micșorare a acestei perioade prin introducerea ionilor Mn^{2+}.

2.4.4.4. *Mecanismul reacțiilor catalitice*

Experimental s-a constatat că viteza reacțiilor în care intervin catalizatorii este diferită de viteza acelorași reacții în absența catalizatorilor. Aceasta se datorează modificării mecanismului reacțiilor și scăderii, în general, a energiei de activare a procesului.

Experiență. Într-un pahar Erlenmayer introduceți 12 ml soluție de tartrat dublu de sodiu și potasiu ($KNaC_4H_4O_6$) 10% și încălziți la 70°C. Adăugați 8 ml H_2O_2 5% în soluția caldă de tartrat. Se observă o degajare slabă de gaz, în cazul nostru dioxid de carbon datorită unei reacții de oxi-

dare a tartratului. Introduceți 0,3 ml soluție $CoCl_2$ (1%) (5 picături). Se observă culoarea soluției (roz) și o degajare ceva mai puternică de gaz. După cîteva secunde culoarea soluției devine verde, degajarea de gaz în acest moment este mai intensă decît în cazul precedent. În final, culoarea soluției devine din nou roz, iar degajarea de gaz încetează.

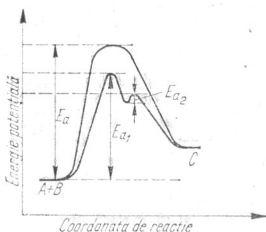
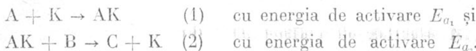


Fig. 2.22. Diagrama variației energiei potențiale pentru reacția în absența catalizatorului și în prezența catalizatorului.

Reacția de oxidare a tartratului are loc cu viteză mai mare în prezența $CoCl_2$. În această reacție $CoCl_2$ are rol de catalizator. Inițial soluția are culoarea roz, datorită Co (II); soluția devine verde, culoare caracteristică compușilor cu Co (III), moment în care degajarea de gaz este mai puternică și apoi culoarea soluției devine iarăși roz, datorită Co (II) (catalizatorul se regăsește la sfîrșitul reacției în starea inițială).

Să interpretăm din punct de vedere energetic procesele care au loc în reacțiile catalitice, referindu-ne la o reacție de tipul $A + B \rightarrow C$ cu energia de activare E_a (energia potențială a reactanților fiind E_R, iar a produșilor E_P). Dacă se folosește un catalizator K viteza reacției este mai mare. Mecanismul de reacție constă din două etape:



$A + K \rightarrow AK$ (1) cu energia de activare E_{a_1} și

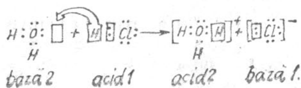
$AK + B \rightarrow C + K$ (2) cu energia de activare E_{a_2}.

Diagrama variației energiei potențiale pentru această reacție este reprezentată în figura 2.22. Se constată că energia de activare a procesului în absența catalizatorului este mai mare decît energia de activare în prezența catalizatorului. Deci catalizatorul micșorează energia de activare a procesului și aceasta conduce la o mărire a vitezei de reacție; catalizatorii nu modifică valoarea căldurii de reacție (ΔH), mărind viteza reacțiilor chimice numai în cazul în care acestea sînt posibile din punct de vedere energetic ($\Delta G < 0$).

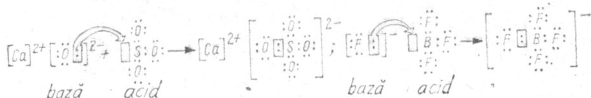
2.4.4.5. *Cataliza omogenă*

În sistemele catalitice omogene reactanții și catalizatorul aparțin aceleeași faze. Cele mai numeroase reacții catalitice în sistem omogen sînt cele care au loc în soluție. Catalizatorii cei mai eficienți în astfel de sisteme au proprietăți acide sau bazice și controlează vitezele unui mare număr de reacții din chimia organică și din biochimie.

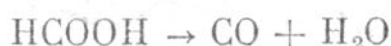
Teoriile moderne ale acizilor și bazelor au lărgit sfera acestor noțiuni. Astfel în teoria protolitică a lui Brönsted acizii sînt molecule sau ioni care pot ceda protoni (H_3O^+, H_2O, HCl, HN_4^+ etc.). Bazele se caracterizează prin posibilitatea de a accepta protoni (OH^-, H_2O, NH_3, Cl^- etc.).



În teoria lui Lewis acizii sînt molecule sau ioni care pot accepta o pereche de electroni (BF_3, $AlCl_3$, Fe^{3+}, Ag^+ etc.) iar bazele pot ceda o pereche de electroni (OH^-, NH_3, H_2O etc.).



Să studiem reacția de descompunere a acidului formic (HCOOH) în absența, respectiv în prezența catalizatorului (ioni de hidroniu proveniți de la acidul sulfuric):



$$HCOOH \rightarrow CO + H_2O$$

Mecanismul reacției necatalizate este reprezentat în figura 2.23. Viteza de descompunere este mică, întrucît atomul de hidrogen legat de atomul de carbon trebuie să migreze spre gruparea OH, proces ce presupune o energie

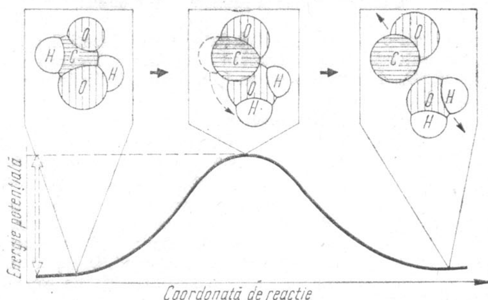
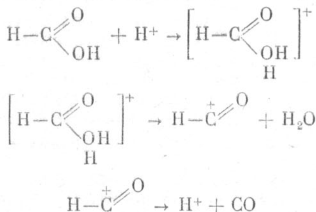


Fig. 2.23. Variația energiei potențiale pentru reacția de descompunere a acidului formic: $HCOOH \rightarrow CO + H_2O$

de activare mare. Adăugînd în sistem acid sulfuric, viteza procesului devine mult mai mare datorită ionilor $H^+(H_3O^+)$. Modelarea mecanismului reacției este dată în figura 2.24 și constă din următoarele etape:



$$H-C\begin{matrix}{}^{\nearrow O}\\ {}_{\searrow OH}\end{matrix} + H^+ \rightarrow \left[H-C\begin{matrix}{}^{\nearrow O}\\ {}_{\searrow OH_2}\end{matrix}\right]^+$$

$$\left[H-C\begin{matrix}{}^{\nearrow O}\\ {}_{\searrow OH_2}\end{matrix}\right]^+ \rightarrow H-\overset{+}{C}=O + H_2O$$

$$H-\overset{+}{C}=O \rightarrow H^+ + CO$$

Catalizatorul (protonul cedat de acidul sulfuric) se regăsește astfel la sfîrșitul reacției. Diagramele din figurile 2.23 și 2.24 sînt particularizări ale diagramei generale din figura 2.22.

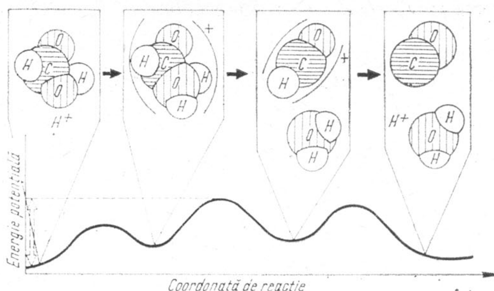


Fig. 2.24. Variația energiei potențiale pentru reacția de descompunere a acidului formic în prezența catalizatorului.

Experiență. Într-o eprubetă cu tub lateral introduceți 2 ml alcool etilic (C_2H_5OH). Cu ajutorul pipetei introdusă în dopul de la gura eprubetei picurați 2 ml de H_2SO_4. Identificați etena folosind o soluție de permanganat de potasiu (fig. 2.25).

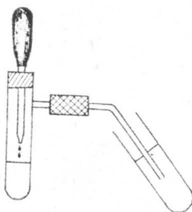


Fig. 2.25

Temă. Scrieți ecuația procesului care a avut loc. Explicați mecanismul de reacție știind că s-a putut izola intermediarul $C_2H_5HSO_4$. Trasați diagrama energetică a procesului.

Reacția de hidroliză a esterilor este catalizată de acizi sau de baze. În ambele cazuri procesul decurge conform unui mecanism propriu fenomenelor de cataliză omogenă. O importanță practică deosebită o prezintă reacția de saponificare care este o reacție de hidroliză bazică a grăsimilor (esteri ai glicerinei cu acizii grași) în urma căreia se obțin săpunuri.

Experiență. Urmăriți hidroliza acetatului de etil, atît în prezență cît și în absență de catalizator:



$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + C_2H_5OH$$

Într-un pahar Erlenmayer se introduc 20ml HCl 1N și 2ml acetat de etil și se notează momentul amestecării. Cu ajutorul unei pipete se iau 2 ml din amestec și se introduc în paharul pregătit pentru titrare, în care se află 20 ml de apă răcită la gheață și fenolftaleină. Se titrează cu o soluție de hidroxid de sodiu N/10. Se iau probe după 5, 10, 15 minute de la începerea reacției. Se repetă experiența folosind în locul soluției de acid clorhidric 20 ml de apă. Se vor compara valorile vitezei de reacție în prezența catalizatorului cu cele în absența acestuia. Se reprezintă grafic numărul de ml de NaOH, cu care s-a titrat, în funcție de timp (fig. 2.26).

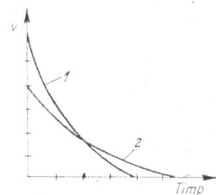
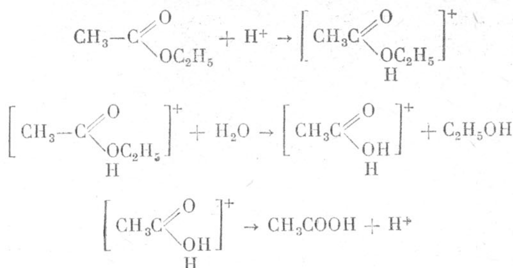


Fig. 2.26. Graficul variației în timp a volumului de soluție NaOH, necesar neutralizării acidului rezultat în urma hidrolizei acetatului de etil în absența catalizatorului (*1*) și în prezența acestuia (*2*).

Mecanismul reacției poate fi prezentat astfel:



în care etapa a doua este determinantă de viteză, fiind cea mai lentă.

Experiență. Într-un pahar Erlenmayer introduceți 4 ml acetat de etil și 2 ml apă distilată (se constată că esterul nu este solubil în apă) apoi introduceți 6 ml soluție concentrată de hidroxid de sodiu (NaOH—50%). Astupați paharul cu un dop prin care este trecut un tub de 50 cm lungime, sau refrigerent, pentru a împiedica pierderea din sistem a vaporilor de alcool (fig. 2.27). Reacția în acest caz este catalizată de ionii OH^- proveniți de la hidroxidul de sodiu. Mecanismul de hidroliză în mediu bazic este:

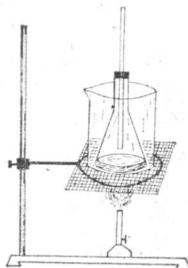
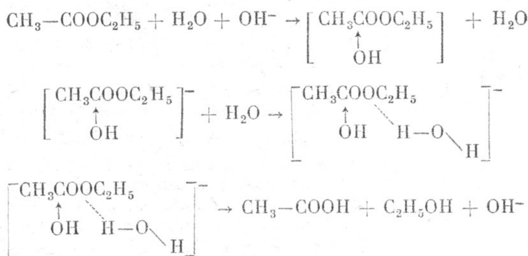


Fig. 2.27.

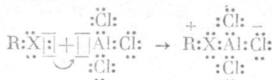


Temă. Trasați diagrama energetică pentru acest proces.

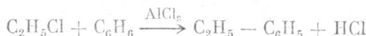
În exemplele anterioare toate reacțiile catalizate de acizi și baze au putut fi explicate din punct de vedere al mecanismului, bazîndu-ne pe teoria protolitică.

Într-o serie de reacții din chimia organică se utilizează drept catalizator clorura de aluminiu ($AlCl_3$). Acțiunea sa poate fi interpretată folosindu-ne

de definiția acizilor și bazelor conform teoriei lui Lewis. Aluminiul din clorura de aluminiu poate accepta o pereche de electroni care poate proveni de la un derivat halogenat (R—X).

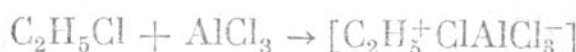


Să scriem schema sintezei etilbenzenului după reacția Friedel-Crafts:

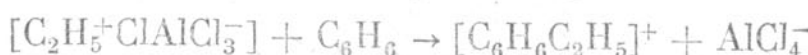


$$C_2H_5Cl + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} C_2H_5 - C_6H_5 + HCl$$

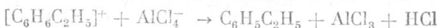
Mecanismul acestei reacții este:



$$C_2H_5Cl + AlCl_3 \rightarrow [C_2H_5^+ClAlCl_3^-]$$

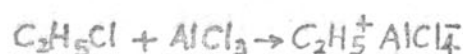


$$[C_2H_5^+ClAlCl_3^-] + C_6H_6 \rightarrow [C_6H_6C_2H_5]^+ + AlCl_4^-$$

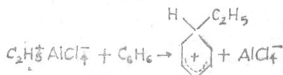


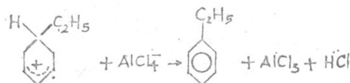
$$[C_6H_6C_2H_5]^+ + AlCl_4^- \rightarrow C_6H_5C_2H_5 + AlCl_3 + HCl$$

De fapt acest mecanism al reacției Friedel-Crafts l-ați întîlnit în studiul chimiei organice scris sub forma



$$C_2H_5Cl + AlCl_3 \rightarrow C_2H_5^+AlCl_4^-$$





În același mod se poate explica acțiunea catalitică a ionilor Fe^{3+} din clorura ferică, a BF_3 și a ionilor de argint Ag^+.

Toate reacțiile de alchilare și acilare întîlnite în studiul chimiei organice pot fi interpretate prin acest mecanism.

Temă. Scrieți reacția de obținere a etilbenzenului pornind de la etenă și benzen cu catalizator clorură de aluminiu. Stabiliți mecanismul reacției.

2.4.4.6. *Cataliza eterogenă*

Se cunosc o serie de reacții care au loc sub acțiunea unor catalizatori solizi, reactanții fiind fluizi. Dintre acestea o deosebită importanță practică o prezintă: dehidrogenarea unor alcani pe catalizatori metalici, reacțiile de hidratare sau de deshidratare a unor compuși organici pe catalizatori de oxizi metalici, oxidarea amoniacului pe catalizatori metalici etc.

Spre deosebire de cataliza omogenă în care reacția se desfășoară în întreg volumul sistemului, în procesele catalitice eterogene reacția are loc la suprafața catalizatorului. Din acest motiv, procesul se mai numește și ***cataliză de contact.***

Urmărind reacția de descompunere a apei oxigenate în prezență de dioxid de mangan se constată că bulele de gaz se desprind de pe suprafața particulelor de catalizator. Cataliza de contact este un efect de suprafață, deci accesul moleculelor la suprafață este o primă condiție care trebuie îndeplinită în cazul acestor reacții.

Moleculele de fluid se pot fixa pe suprafața solidului. Acest fenomen de concentrare a moleculelor la interfața solid-fluid se numește *adsorbție*. Dacă legăturile dintre moleculele fluidului și catalizator sînt de tip van der Waals, fenomenul este o adsorbție fizică. Procesul de adsorbție fizică este reversibil, deoarece prin ridicarea temperaturii sau scăderea presiunii moleculele se pot desprinde de pe suprafață avînd loc fenomenul de *desorbție*.

O altă caracteristică a adsorbției fizice o reprezintă faptul că pe suprafață se pot forma mai multe straturi suprapuse (straturi polimoleculare). Energia de activare a acestui proces este foarte mică. La temperaturi mai ridicate se pot forma între moleculele fazei fluide și suprafața catalizatorului legături puternice avînd energie comparabilă cu cea a compușilor chimici. Fenomenul se numește *adsorbție chimică* sau *chemosorbție*.

Orice proces de cataliză eterogenă este caracterizat prin următoarele etape:

— difuzia moleculelor reactanților către suprafața catalizatorului,

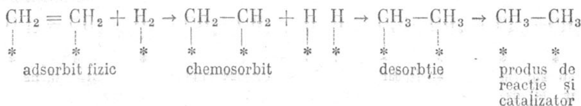
— adsorbția fizică a acestora pe suprafață,

— adsorbția chimică (chemosorbția) și, în consecință, redistribuirea legăturilor chimice (reacția pe suprafață),

— desorbția produșilor de reacție,

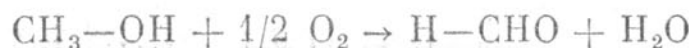
— difuzia produșilor în masa de reacție.

Se cunoaște că hidrogenarea etenei pe catalizator de nichel are loc conform mecanismului:



Cu * s-au notat centri activi ai catalizatorului.

Experiență. Într-un pahar Berzelius se introduc 50 ml CH_3OH. Paharul se acoperă cu o rondelă de azbest prevăzută cu un orificiu central. Se ia un dop de plută în care este introdusă o sîrmă de cupru. Se încălzește la roșu sîrma de cupru și se fixează dopul de plută deasupra rondelei de azbest cu sîrma de cupru înroșită în amestecul de vapori de alcool metilic și aer (fig. 2.28). Are loc reacția:



$$CH_3-OH + 1/2\ O_2 \rightarrow H-CHO + H_2O$$

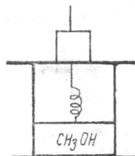
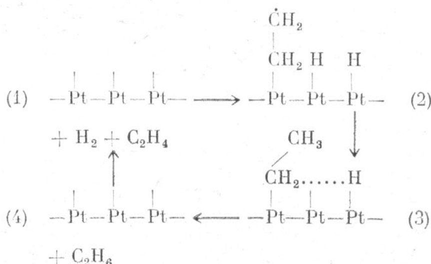


Fig. 2.28.

Formarea aldehidei formice este sesizată prin mirosul caracteristic înțepător.

Metalele tranziționale, platina sau paladiul, pot cataliza reacția hidrogenului cu compușii organici nesaturați. Astfel reacția de hidrogenare a etenei $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6 + 32$ kcal se produce foarte lent chiar la temperatura de 300°C. În prezență de platină sau paladiu fin divizat reacția are loc la temperatura de 25°C. Moleculele de hidrogen sînt adsorbite pe

platină sau paladiu, disociază, iar atomii de hidrogen se leagă de atomii de metal. Energia de legătură H—H este de 104 kcal, iar energia de legătură Pt—H este de numai 55—60 kcal. Aceste legături metal-hidrogen se rup și atomul de hidrogen se leagă de radicalul nesaturat care de asemenea este adsorbit pe suprafața metalului. Se formează astfel legături C—H puternice. Procesul are loc conform schemei prezentate mai jos:



Se vede clar că platina poate reintra în circuitul de reacții chimice. Se observă că, după fiecare ciclu de reacție, suprafața catalizatorului se eliberează de substanțele adsorbite, astfel încît procesul catalitic poate continua.

Sulful este o otravă tipică pentru catalizatorii din metale tranziționale (Fe, V, Pt, Pd etc.) întrucît formează sulfuri foarte stabile.

Reacția de sinteză a amoniacului parcurge aceleași etape ca orice proces de cataliză. Moleculele de azot și hidrogen difuzează către suprafața catalizatorului pe bază de fier, sînt chemosorbite pe suprafața acestuia și disociază în atomi foarte activi ($N_2 \rightarrow 2N$; $H_2 \rightarrow 2H$) care se combină dînd succesiv NH; NH_2; NH_3 ($N + H \rightleftarrows NH$; $NH + H \rightleftarrows NH_2$; $NH_2 + H \rightleftarrows NH_3$). Moleculele de amoniac formate se desorb și în ultimă etapă difuzează în faza gazoasă (fig. 2.29).

Reacția avînd loc la suprafața catalizatorului este deosebit de important ca suprafața de contact (catalizator-reactanți) să fie cît mai mare, de aceea se folosesc catalizatori fin divizați. Aceștia însă nu rezistă la temperatură ridicată deoarece se aglomerează. Pentru a mări rezistența acestora la acțiunea unor factori fizici se folosește suportul pe care se depune catalizatorul. Ca suport se poate utiliza cărbune activ, silicagel, alumină, argile etc.

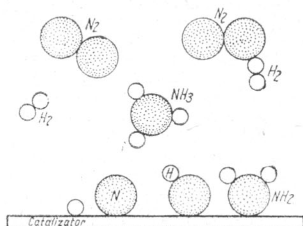
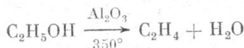


Fig. 2.29. Modelarea reacției de sinteză a amoniacului.

Activitatea catalizatorului poate fi mărită prin acțiunea unor promotori. Astfel în sinteza amoniacului activitatea catalizatorului crește de patru ori adăugînd 1,3% Al_2O_3 și 1,6% K_2O ca promotori.

S-a constatat că într-o serie de reacții chimice oxidul de aluminiu este un catalizator foarte eficient. Prin aceasta se demonstrează totodată că și izolatorii (Al_2O_3) pot fi catalizatori,

nu numai conductorii (metalele). Astfel alumina obținută prin deshidratarea $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ catalizează reacția de deshidratare a alcoolului etilic:



$$C_2H_5OH \xrightarrow[350°]{Al_2O_3} C_2H_4 + H_2O$$

În acest caz centrii activi sînt ionii Al^{3+} și O^{2-} (fig. 2.30. *a*) care provoacă o disociere a moleculelor de alcool: $CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CH_2^+ \; OH^-$. Ionii OH^- se fixează pe cationii Al^{3+}, iar cationii $CH_3CH_2^+$ pe un anion vecin O^{2-} (fig. 2.30. *b*). Carbocationul $CH_3{-}CH_2^+$ pierde ionul H^+ și se formează astfel $CH_2 = CH_2$ (fig. 2.30. *c*).

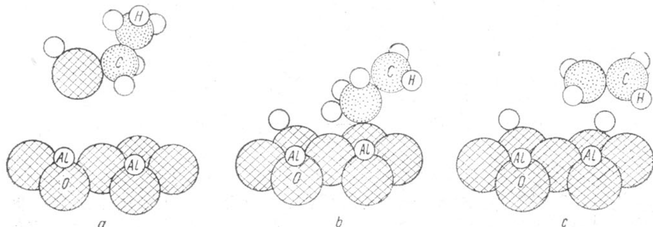


Fig. 2.30. Modelarea reacției de deshidratare a alcoolului etilic pe catalizator Al_2O_3: a — *molecula de alcool + catalizator;* b — *formarea ionului $C_2H_5^+$ fixat pe O^{2-} și HO^- pe Al^{+3};* c — *formarea etenei.*

Catalizatorul se încălzește, se deshidratează, astfel este readus la starea inițială deci este regenerat pentru o nouă reacție chimică.

Oxidul de aluminiu este folosit drept catalizator în reacții de hidratare (a etenei cu formare de alcool, a acetilenei cu formarea acetaldehidei sau acetonei), de deshidratare (condensarea alcoolilor cu amoniacul pentru a obține amine, deshidratarea alcoolilor) sau în cracarea parafinelor cu masă moleculară mare.

Acțiunea catalitică a oxizilor metalici se poate datora nu numai caracterului acido-bazic a acestora, ci și proprietăților semiconductoare.

Acesta este cazul oxizilor metalelor tranziționale, a căror structură cristalină se poate prezenta ca un ansamblu periodic, compact de anioni în ale cărui goluri sînt plasați cationii. La nivelul suprafeței solidului, cationii pot trece într-o stare de oxidare superioară sau inferioară, în funcție de tratamentul aplicat. Astfel, la suprafața unui cristal de Cr_2O_3 pot să apară cationi: Cr^{2+} sau Cr^{4+}, Cr^{5+}, Cr^{6+} după cum tratamentul termic s-a făcut în atmosferă reducătoare sau oxidantă. Cationii Cr^{4+} sau Cr^{2+} au tendința de a reveni în starea de oxidare trei, comportîndu-se ca donori respectiv acceptori de electroni. Centrii activi ai catalizatorului sînt constituiți din aceiași cationi care interacționează cu moleculele reactanților, activîndu-le.

Aplicarea unui cîmp electric poate conduce la un transfer de electroni între cationii avînd numere de oxidare diferite. Din aceste motive un astfel de oxid de crom prezintă proprietăți de semiconductibilitate, spre deosebire de Al_2O_3 care este un izolator din punct de vedere electric. Concentrația cationilor cu valență superioară sau inferioară se controlează introducînd în catalizator ioni străini. Astfel impurificarea catalizatorului Cr_2O_3 cu TiO_2 conduce la substituirea unor ioni Cr^{3+} din rețea cu ioni Ti^{4+}.

Întrucît în cristal trebuie să se menţină neutralitatea electrică, un cation Cr^{3+} se reduce la Cr^{2+}, devenind un centru donor. Cu alte cuvinte, creşterea sarcinii pozitive, ca urmare a substituirii unui ion Cr^{3+} cu Ti^{4+}, este compensată prin procesul de stabilizare a unui alt ion Cr^{3+} în stare de valenţă inferioară (Cr^{2+}). Explicarea corelaţiei care există între proprietăţile catalitice şi semiconductoare ale solidelor face obiectul teoriei electronice a catalizei. În figura 2.31 se prezintă mecanismul dehidrogenării butanului la butenă pe catalizator Cr_2O_3. Centrii activi, în acest proces, sînt cationii Cr^{2+} obţinuţi

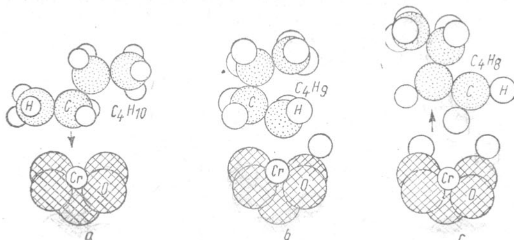


Fig. 2.31. Modelarea reacţiei de dehidrogenare a butanului:
a — *molecula de C_4H_{10} şi catalizatorul;* b — *formarea $C_4H_9\cdot$ şi H^+;* c — *formarea butanei.*

prin încălzirea catalizatorului în atmosferă reducătoare. Molecula butanului se apropie de centrul activ (fig. 2.31, *a*), se disociază: $C_4H_{10} \rightarrow H\cdot + C_4H_9\cdot$, iar radicalii $H\cdot$ şi $C_4H_9\cdot$ se leagă de un anion O^{2-}, respectiv de un cation Cr^{2+} (fig. 2.31, *b*). Radicalul $C_4H_9\cdot$ părăseşte suprafaţa în urma ruperii unei legături C—H; $C_4H_9\cdot \rightarrow C_4H_8 + H\cdot$ (fig. 2.31, *c*), se formează astfel butena C_4H_8, iar atomii de hidrogen se recombină pe suprafaţă dînd molecule H_2 care se desorb. Prin desorbţie suprafaţa catalizatorului se eliberează de produşii de reacţie, iar secvenţa se poate repeta.

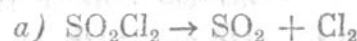
Întrebări

1. Indicaţi condiţiile geometrice şi energetice ce trebuie satisfăcute pentru ca o reacţie chimică să aibe loc.

2. Ce este complexul activat, care sînt proprietăţile acestuia?

3. Dacă două gaze A şi B reacţionează prin simplă ciocnire a moleculelor de tip A cu cele de tip B, care va fi efectul creşterii presiunii asupra vitezei de reacţie la temperatură constantă?

4. Presupunînd că fiecare din reacţiile de mai jos are loc într-o singură etapă, care va fi ordinul acestora?


a) $SO_2Cl_2 \rightarrow SO_2 + Cl_2$


b) $2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$


c) $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$


d) $2HI \rightarrow H_2 + I_2$

5. Indicaţi ordinul pentru fiecare reacţie avînd în vedere următoarele date experimentale:

a) $v = k[NO]^2 \cdot [Cl_2]$ *b)* $v = k[N_2O]$

c) $v = k[N_2O_4]$ *d)* $v = k[CO][Cl_2]^{3/2}$

6. Stabiliţi efectul temperaturii asupra vitezei de reacţie şi explicaţi acest efect la nivel molecular.

7. Explicaţi de ce o creştere a temperaturii măreşte viteza unei reacţii, independent dacă aceasta este exotermă sau endotermă?

8. Explicaţi care este diferenţa între următorii termeni:
a) viteză de reacţie — mecanism de reacţie,
b) complex activ — energie de activare,
c) reacţie chimică — proces elementar.

9. Ce sînt catalizatorii? Explicaţi acţiunea acestora asupra vitezei de reacţie.

Întrebări cu răspuns la alegere

1. Pentru ca o reacţie chimică să aibă loc, trebuie ca într-o primă etapă să aibă loc fenomenul: (1) ruperea legăturilor chimice, (2) particulele reactanţilor să sufere ciocniri eficace, (3) reactanţii să se evapore.

2. În graficul prezentat în figura 2.32, valorile mărimilor X; Y; Z reprezintă:
— energia de activare (1) X, (2) Y, (3) Z,
— căldura de reacţie (1) X, (2) Y, (3) Z,
— energia potenţială a reactanţilor (1) X, (2) Y, (3) Z.

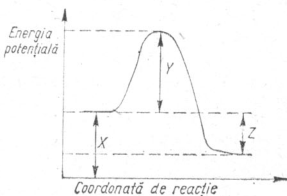


Fig. 2.32.

3. Considerăm diagramele din figurile 2.33 *a*, *b*, *c*. Stabiliţi în care din cele trei diagrame:
— energia produşilor este mai mare decît a reactanţilor (1) a, (2) b, (3) c,
— reacţia este exotermă (1) a, (2) b, (3) c,
— energia furnizată sistemului este insuficientă pentru formarea complexului activat (1) a, (2) b, (3) c.

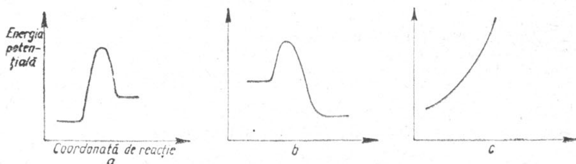


Fig. 2.33.

4. Se dă reacţia A + B = AB + 20 kcal, avînd o energie de activare a procesului de 5 kcal. Valoarea energiei de activare a procesului AB → A + B este (1) 20 kcal, (2) 25 kcal, (3) 15 kcal.

5. O reacţie cu formare de precipitat are (1) o valoare scăzută a vitezei de reacţie, (2) o valoare mică a energiei de activare, (3) valoare mare a energiei de activare.

6. O reacţie cu o energie mare de activare (1) nu este influenţată de creşterea temperaturii, (2) este independentă de concentraţie, (3) este lentă.

7. Creşterea temperaturii poate dubla viteza de reacţie fără a dubla valoarea energiei cinetice a particulelor (1) datorită creşterii fracţiunii de molecule care au energie mai mare decît energia de activare, (2) datorită creşterii energiei potenţiale a particulelor, (3) deoarece se modifică mecanismul de reacţie.

8. Viteza unei reacții chimice poate fi mărită prin: (1) creșterea temperaturii, (2) scăderea temperaturii, (3) scăderea presiunii.

9. Mărirea presiunii într-un sistem gazos conduce la creșterea vitezei de reacție deoarece: (1) energia de activare crește, (2) crește concentrația, (3) temperatura scade.

10. Dublînd concentrația unui reactant se constată că viteza de reacție crește de patru ori. Ordinul de reacție în raport cu acest reactant este (1) 0; (2) 1; (3) 2.

11. Reacția $2NO_2Cl \rightarrow 2NO_2 + Cl_2$ are legea de viteză de forma: $v = k \cdot [NO_2Cl]$, deci ordinul în raport de NO_2Cl este (1) 1; (2) 2; (3) 3, iar molecularitatea are valoarea (1) 1; (2) 2; (3) 3.

12. Descrierea etapelor intermediare ale unei reacții chimice reprezintă (1) mecanismul reacției, (2) legea lui Hess, (3) legea de viteză.

13. Scăderea energiei de activare a etapei determinante de viteză are următorul efect asupra vitezei globale de reacție: (1) o mărește, (2) o micșorează, (3) nu o modifică.

14. O revistă avînd foile desprinse unele de altele arde mai repede decît atunci cînd este înfășurată sul datorită (1) prezenței unui catalizator, (2) unei temperaturi mai ridicate, (3) datorită creșterii suprafeței de contact.

15. Viteza reacției dintre un metal și sulf nu este influențată de (1) poziția metalului în seria activității, (2) modificarea presiunii, (3) utilizarea sulfului pulverulent în loc de baston de sulf.

16. Reacția dintre un solid și un gaz este: (1) reacție exotermă, (2) transformare de fază, (3) reacție eterogenă.

17. Un catalizator crește viteza de reacție deoarece (1) scade energia de activare, (2) crește energia de activare, (3) nu modifică mecanismul de reacție.

18. Suportul are rolul de a mări: (1) activitatea catalizatorului, (2) rezistența mecanică a acestuia, (3) selectivitatea.

19. Promotorul mărește (1) activitatea catalizatorului, (2) gradul de dispersie, (3) suprafața de contact.

20. Clorura de aluminiu este un catalizator cu proprietăți de: (1) acid Lewis, (2) bază Lewis, (3) acid Brönsted.

21. Moleculele chemisorbite se leagă de catalizator prin legături (1) van der Waals, (2) chimice, (3) ion-dipol.

22. Platina este un catalizator utilizat frecvent în reacțiile de: (1) polimerizare, (2) hidrogenare, (3) halogenare.

Probleme

1. Pentru două reacții $A \rightarrow B$; $M \rightarrow N$ s-au obținut următoarele date experimentale:

timp (ore)	[A](mol/l)	[B](mol/l)	[M](mol/l)	[N](mol/l)
0	0,12	0	0,07	0
3	0,06	0,06	0,04	0,03

Care dintre aceste două reacții are viteză mai mare? Care sînt vitezele de formare a lui B și N? Ce se întîmplă cu concentrația lui A prin formarea a 0,1 mol/l din compusul B?

2. S-a stabilit că pentru o anumită reacție $A \rightarrow B$ odată cu dublarea concentrației are loc o mărire de opt ori a vitezei. Care este ordinul acestei reacții?

3. Pentru reacţia $C \rightarrow D$ s-a stabilit că prin dublarea concentraţiei viteza creşte de 1,59 ori. Care este ordinul acestei reacţii?

4. Viteza unei reacţii de ordinul doi este egală cu $5{,}0 \cdot 10^{-7}$ mol/l · s pentru o concentraţie iniţială de 0,2 mol/l. Calculaţi constanta de viteză.

5. Valorile concentraţiilor bromurii de terţ butil în diferite momente pentru reacţia:



$$(CH_3)_3CBr + H_2O \rightarrow (CH_3)_3COH + HBr$$

sînt date în tabelul:

t(ore)	$[(CH_3)_3CBr]$
0	0,1039
3,15	0,0896
4,10	0,0859
6,20	0,0776

Care este ordinul în raport cu $(CH_3)_3CBr$? (Apa este un solvent a cărei concentraţie rămîne aproximativ aceeaşi.)

6. Pentru reacţia $I^- + OCl^- \rightarrow Cl^- + OI^-$ s-a stabilit legea de viteză $v = k\frac{[OCl^-] \cdot [I^-]}{[OH]^-}$. Care este molecularitatea reacţiei? Care este ordinul faţă de fiecare component?

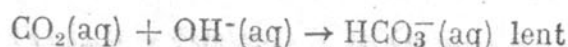
7. Dezintegrarea spontană a speciilor radioactive (de exemplu: ${}^{14}_{6}C \rightarrow {}^{14}_{7}N + \bar{e}$) este dependentă numai de numărul de nuclee ${}^{14}_{6}C$ prezente. Care este ordinul de reacţie? Scrieţi ecuaţia de viteză.

8. Pentru reacţia $CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$, viteza de formare a $COCl_2$, la o temperatură dată t, este $6{,}7 \cdot 10^{-3}$ mol/l · min cînd concentraţiile în CO şi Cl_2 sînt pentru fiecare 0,1 M. Viteza se exprimă prin relaţia:

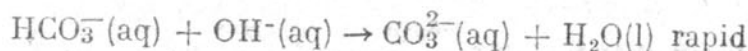
$$v = k[CO] \cdot [Cl_2]^{3/2}$$

a) Calculaţi valoarea numerică a constantei de viteză la temperatura t. *b)* Care este viteza de formare a $COCl_2$, la aceeaşi temperatură, dacă concentraţia în CO şi Cl_2 este pentru fiecare 0,02 M?

9. Reacţia CO_2 cu o soluţie apoasă de hidroxid, a cărei concentraţie este mai mare decît 10^{-4} M are loc în două etape:



$$CO_2(aq) + OH^-(aq) \rightarrow HCO_3^-(aq) \text{ lent}$$



$$HCO_3^-(aq) + OH^-(aq) \rightarrow CO_3^{2-}(aq) + H_2O(l) \text{ rapid}$$

a) Scrieţi ecuaţia de viteză pentru procesul de transformare a CO_2. *b)* Constanta de viteză a reacţiei este 2500 l/mol · s. Concentraţia în OH^- este $2{,}2 \cdot 10^{-4}$ M iar a CO_2 este 0,44 g/l. Calculaţi viteza de reacţie.

3

ECHILIBRUL CHIMIC

3.1. Fenomene reversibile

În cele studiate pînă acum am ajuns la concluzia că reacţiile chimice au loc în sensul în care variaţia entalpiei libere a sistemului este mai mică decît zero, adică în sensul scăderii entalpiei libere ($\Delta G < 0$). Să examinăm acum cîteva fenomene şi sensul în care acestea se desfăşoară.

Experienţă. Într-un pahar Berzelius se introduc 100 g apă în care se dizolvă azotat de potasiu pînă la obţinerea unei soluţii saturate. Se adaugă apoi un exces de azotat de potasiu şi se agită cu o baghetă. Se încălzeşte amestecul la 40°C, iar apoi se răceşte pînă la temperatura iniţială.

Se observă că la încălzire, excesul de azotat de potasiu se dizolvă, iar la răcire cristale de azotat de potasiu se separă din soluţie.

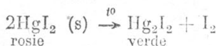
La cald, fenomenul are loc în sensul dizolvării azotatului de potasiu iar al răcire fenomenul are loc în sens invers, adică în sensul formării cristalelor de azotat de potasiu din soluţie. Deci, dizolvarea azotatului de potasiu este un fenomen reversibil.

Experienţă. Se prepară iodura de mercur (II) prin precipitarea unei soluţii de $HgCl_2$ cu iodură de potasiu. *(Atenţie!* nu folosiţi exces de reactiv, pentru că se dizolvă precipitatul.) Precipitatul roşu-corai de HgI_2 se filtrează şi se usucă.

Într-o eprubetă prevăzută cu un dop se introduce pulberea roşie de iodură de mercur (II).

Se încălzeşte eprubeta, iar apoi se răceşte încet. Se repetă operaţia de cîteva ore. Se observă că la încălzire pulberea roşie devine verde, iar la răcire revine la culoarea roşie.

Variaţia culorii ne indică desfăşurarea unei reacţii chimice. Într-adevăr, la cald are loc descompunerea HgI_2

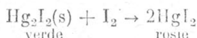


$$\underset{\text{roşie}}{2HgI_2\,(s)} \xrightarrow{t^0} \underset{\text{verde}}{Hg_2I_2} + I_2$$

variaţia entalpiei libere a sistemului fiind:

$$\Delta G = G_{Hg_2I_2} + G_{I_2} - 2G_{HgI_2} < 0$$

iar la răcire reacţia are loc în sens invers:



$$\underset{\text{verde}}{Hg_2I_2(s)} + I_2 \rightarrow \underset{\text{roşie}}{2HgI_2}$$

variaţia entalpiei libere fiind în acest caz:

$$\Delta G = 2G_{HgI_2} - (G_{Hg_2I_2} + G_{I_2}) < 0.$$

Astfel putem spune că reacţia are loc în ambele sensuri şi poate fi scrisă:



$$2HgI_2 \rightleftharpoons Hg_2I_2 + I_2.$$

Prin urmare, reacțiile chimice pot fi și ele reversibile, adică se pot desfășura în ambele sensuri, predominînd sensul în care, pentru anumite condiții, variația entalpiei libere este mai mică decît zero $\Delta G < 0$.

Se pune întrebarea: cînd are loc schimbarea sensului de desfășurare spontană a reacției? **Pentru a înțelege mai bine** acest lucru să facem o analogie între variația entalpiei libere a unui sistem în reacție și a unui sistem de vase comunicante care pun în mișcare o turbină (fig. 3.1).

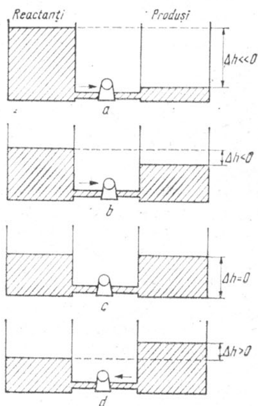


Fig. 3.1

Sensul de mișcare a turbinei este indicat de săgeți și este determinat de diferența de nivel a lichidului din cele două vase. Cantitatea de lucru dezvoltată în turbină depinzînd de Δh scade de la *a* la *c*. În cazul *c*, $\Delta h = 0$, se atinge o stare de echilibru. În cazul *d* pentru $\Delta h > 0$, sensul de rotire se schimbă, conform indicațiilor săgeții.

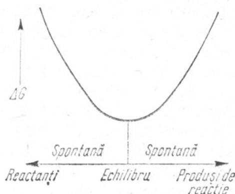


Fig. 3.2 Variația entalpiei libere pentru reacțiile chimice.

În mod similar să reprezentăm cazul unei reacții reversibile, pornind fie de la reactanți, fie de la produșii de reacție. Sensul în care reacția decurge spontan în funcție de entalpia liberă a sistemului este reprezentat prin săgeți în figura 3.2. Se observă că reacția decurge spontan în sensul scăderii entalpiei libere. La un moment dat entalpia liberă prezintă un minim, deci $\Delta G = 0$. Această stare reprezintă starea de echilibru a reacției.

3.2. Conceptul de echilibru. Proprietățile sistemelor în echilibru

Un sistem, adică un ansamblu de substanțe care reacționează sau nu între ele se află într-o stare de echilibru dacă temperatura este aceeași în toate punctele sistemului, presiunea este constantă în sistem, iar compoziția sistemului nu variază în timp.

În funcție de natura proceselor care conduc la starea de echilibru, distingem echilibre fizice și echilibre chimice, după cum substanțele care intră în compoziția sistemului pot sau nu să reacționeze între ele în condițiile date.

Experiențe. Într-un vas în care se află apă să introducem o cantitate oarecare de azotat de sodiu. Agitînd soluția, se constată că azotatul de sodiu se dizolvă (fig. 3.3. *a*) săgeata mare indicînd sensul dizolvării, iar dacă acesta a fost luat în cantitate mai mare, o parte va rămîne în fază solidă. După un timp suficient de îndelungat se constată că dacă se mențin ne-

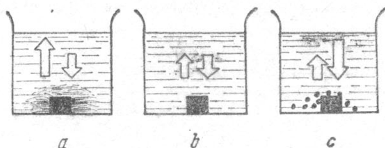


Fig. 3.3. Dizolvarea $NaNO_2$:
a — *soluție nesaturată;* b — *soluție saturată;* c — *soluție suprasaturată.*

schimbate condițiile exterioare, starea sistemului rămîne neschimbată (fig. 3.3. *b*). În această stare, cantitatea de azotat de sodiu solid rămîne constantă deoarece viteza de dizolvare este egală cu viteza de cristalizare a acestuia în soluție saturată, ceea ce arată că s-a realizat starea de echilibru dintre faza solidă și soluție.

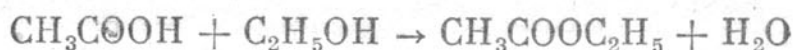
Deci starea de echilibru este rezultatul a două procese care se desfășoară cu viteze egale, dar în sensuri opuse. Această proprietate subliniază caracterul *dinamic* al stării de echilibru.

Pentru a demonstra faptul că acest echilibru este *stabil* se variază temperatura sistemului. Se va observa că la ridicarea temperaturii se va dizolva o cantitate suplimentară de azotat de sodiu. Dacă acțiunea factorului perturbator (temperatura) încetează, iar temperatura este adusă la valoarea inițială se constată că sistemul revine la starea de echilibru anterioară. Dacă se coboară temperatura, o parte din azotatul de sodiu recristalizează din soluție. Toate aceste procese demonstrează, pe lîngă stabilitate, și o altă proprietate a sistemelor în echilibru — *mobilitatea.*

Cazul prezentat constituie un exemplu de echilibru fizic, deoarece se realizează și se menține în urma a două procese fizice antagonice: procesul de dizolvare a unui solid și de recristalizare a acestuia din soluție. În general, în toate sistemele în care au loc fenomene ca: topirea, dizolvarea, vaporizarea, transformarea alotropică se pot stabili echilibre fizice.

În lecțiile de chimie ne vom referi cu precădere la echilibrele chimice care se pot stabili în procese chimice.

Să examinăm o reacție în urma căreia se realizează o stare de echilibru, și anume reacția de esterificare dintre acidul acetic și alcoolul etilic:



$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Amestecînd un mol de acid acetic cu un mol de alcool etilic la o temperatură constantă de 100°C se obțin datele din tabelul 3.1, *t* reprezentînd timpul, iar *x* numărul de moli de esteri formați sau de acid transformați:

Tabel 3.1

t	4h	15h	32h	6 zile	15 zile
x	0,26	0,48	0,56	0,65	0,66

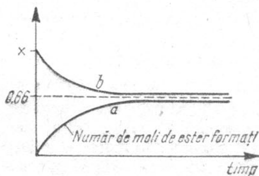
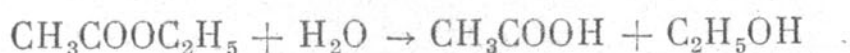


Fig. 3.4

Reprezentînd grafic variația lui *x* în funcție de *t*, se obține curba *a* din figura 3.4.

Urmărind reacția de hidroliză a acetatului de etil, reprezentată prin ecuația:



$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$$

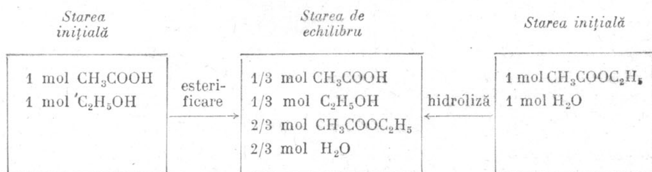
pornind de la 1 mol de acetat de etil, se poate reprezenta grafic scăderea numărului de moli a acestuia (curba *b* — figura 3.4).

Deci, reacția de esterificare și hidroliză sînt procese reversibile, în urma cărora se realizează o stare de echilibru. Aceste procese pot fi reprezentate prin reacția:



$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Procesele care au avut loc pot fi schematizate astfel:



Se constată că la echilibru sistemul are o compoziție constantă independentă de natura stărilor inițiale.

Constanța compoziției unui sistem nu constituie o dovadă suficientă pentru a afirma că acesta se află în starea de echilibru stabil, deoarece această condiție este îndeplinită și de echilibrul metastabil sau fals. Astfel, să considerăm un recipient aflat la temperatura camerei, în care s-au introdus doi moli de hidrogen și un mol de oxigen. Compoziția amestecului nu se schimbă în timp, deoarece, la această temperatură, hidrogenul și oxigenul nu reacționează. Dacă se perturbă starea sistemului prin acțiunea unui arc electric sau se introduce un catalizator se constată că se va produce o reacție chimică avînd ca rezultat formarea apei. După înlăturarea factorului perturbator, sistemul nu mai revine la starea inițială, ca în cazul echilibrului stabil, prin urmare la temperatura camerei amestecul de hidrogen și oxigen se află în echilibru metastabil.

Temă. Stabiliți proprietățile sistemului în echilibru (stabilitate, caracter dinamic, mobilitate) pentru reacția $2HgI_2 \rightleftharpoons Hg_2I_2 + I_2$.

În concluzie, orice sistem în echilibru, atît fizic cît și chimic, se caracterizează prin proprietățile:

— este stabil dacă se mențin constante condițiile exterioare;

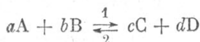
— prezintă mobilitate, adică revine spontan la starea inițială, cînd încetează acțiunea exterioară, perturbatoare;

— este rezultatul a două procese care se desfășoară cu viteze egale dar în sensuri opuse. Această proprietate subliniază caracterul dinamic al stării de echilibru și dă posibilitatea realizării echilibrului din două sensuri opuse:

— entalpia liberă a sistemului prezintă valoarea minimă.

3.3. Legea acțiunii maselor (Legea echilibrului chimic)

În 1862, Berthelot, studiind reacția de esterificare dintre acidul acetic și alcoolul etilic a constatat influența variației concentrațiilor asupra echilibrului. Aceasta a permis ca în 1867 Guldberg și Waage să stabilească legea acțiunii maselor, potrivit căreia raportul dintre produsul concentrațiilor produșilor de reacție și produsul concentrațiilor reactanților este o constantă. Astfel, pentru o reacție de tipul:



$$aA + bB \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} cC + dD$$

se poate scrie expresia constantei de echilibru:

$$K_c = \frac{[C]^{n_c}[D]^{n_d}}{[A]^{n_a}[B]^{n_b}}$$

unde [A], [B], [C], [D] reprezintă concentrațiile substanțelor exprimate în mol/l, iar n_a, n_b, n_c, și n_d sînt ordinele de reacție.

Astfel pentru reacția de esterificare



$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

expresia constantei de echilibru este

$$K_c = \frac{[CH_3-COOC_2H_5][H_2O]}{[CH_3-COOH][C_2H_5OH]}$$

Legea acțiunii maselor poate fi dedusă folosind proprietatea potrivit căreia echilibrul chimic este dinamic și se caracterizează prin egalitatea vitezelor reacțiilor directe și inverse. În lecțiile referitoare la viteza de reacție s-a stabilit că aceasta este egală cu produsul concentrațiilor reactanților ridicați la puteri numerice egale cu coeficienții lor stoechiometrici.

Astfel, viteza reacției directe, v_1, respectiv a reacției inverse, v_2, se exprimă prin relațiile:

$$v_1 = k_1[A]^{n_a}[B]^{n_b}$$

$$v_2 = k_2[C]^{n_c}[D]^{n_d}$$

unde k_1 și k_2 reprezintă constantele de viteză. La echilibru vitezele sînt egale, deci $v_1 = v_2$, respectiv și $k_1[A]^{n_a}[B]^{n_b} = k_2[C]^{n_c}[D]^{n_d}$ deci

$$\frac{[C]^{n_c}[D]^{n_d}}{[A]^{n_a}[B]^{n_b}} = \frac{k_1}{k_2} = K_c$$

Din relația de mai sus se vede că raportul constantelor de viteză este egal cu constanta de echilibru K_c a sistemului.

Această metodă de calcul a constantei de echilibru nu poate fi aplicată decît în cazul reacțiilor simple, deoarece numai pentru acestea puterile concentrațiilor care intervin în ecuația vitezei procesului direct și invers sînt numeric egale cu coeficienții stoechiometrici ai reactanților, respectiv produșilor.

Compoziția sistemului în echilibru se poate exprima nu numai în funcție de concentrație ci și în funcție de presiune sau de fracții molare. Dacă

reacția are loc între substanțe în stare gazoasă se calculează constanta în funcție de presiunile parțiale K_p, ea fiind egală cu

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

unde P_C, P_D sînt presiunile parțiale ale produșilor de reacție iar P_A, P_B ale reactanților.

Teme. *1)* Cunoscînd ecuația de stare a gazelor $PV = nRT$ și faptul că concentrația se definește prin numărul de moli din unitatea de volum $\left(c = \frac{n}{V}\right)$ stabiliți relația dintre K_c și K_P.

2) Știind că fracția molară a componentei i se definește prin raportul $X_i = \frac{P_i}{P}$, stabiliți valoarea lui K_X și relația dintre K_X, K_P și K_c.

3.4. Aplicațiile legii acțiunii maselor

Reacțiile reversibile, de echilibru, stau la baza multor procese industriale. Cunoscînd compoziția unui sistem la echilibru se poate calcula randamentul reacției (raportul dintre cantitatea produsului obținut practic și cantitatea maximă, teoretică, de produs care s-ar obține din materiile prime) și se pot stabili transformările suferite de substanțe în anumite condiții. În cele ce urmează, se vor examina cîteva tipuri de echilibre chimice.

3.4.1. Echilibre în sisteme omogene gazoase

3.4.1.1. *Reacții fără variația numărului de moli*

Să considerăm reacția: $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$, de o importanță deosebită în industria chimică, pentru obținerea acidului azotic, a îngrășămintelor și a explozivilor. Reacția în sensul formării oxidului de azot are loc prin ciocnirea unei molecule de azot cu o moleculă de oxigen, iar în sens opus prin ciocnirea a două molecule de oxid de azot. Constanta de echilibru este:

$$K_P = \frac{P_{NO}^2}{P_{N_2} \cdot P_{O_2}}$$

O altă reacție care face parte din această clasă este reacția:



$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI.$$

Dacă a moli de H_2 sînt încălziți într-un vas de reacție cu b moli de I_2 se produce o reacție chimică prin care se transformă x moli din fiecare element și apar $2x$ moli de HI. Concentrațiile la echilibru vor fi:

$$[H_2] = \frac{a - x}{v}; \ [I_2] = \frac{b - x}{v}; \ [HI] = \frac{2x}{v}$$

Aplicînd legea acțiunii maselor se ajunge la expresia:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{4x^2}{(a - x)(b - x)}$$

Pentru a calcula această constantă în funcție de presiunile parțiale să exprimăm aceste mărimi pentru fiecare componentă a sistemului (știind că presiunea parțială este egală cu produsul dintre fracția molară și presiunea totală).

$$P_{H_2} = \frac{a-x}{a+b} \cdot P; \quad P_{I_2} = \frac{b-x}{a+b} P \quad \text{și} \quad P_{HI} = \frac{2x}{a+b} \cdot P$$

Deci:

$$K_P = \frac{P_{HI}^2}{P_{I_2} \cdot P_{H_2}} = \frac{\left(\frac{2x}{a+b}\right)^2 \cdot P^2}{\left(\frac{a-x}{a+b}\right) \cdot P \left(\frac{b-x}{a+b}\right) \cdot P} = \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)}$$

În acest caz, echilibrul nu depinde de presiune, iar K_P și K_c sînt identice. Determinînd pe cale experimentală valoarea constantei K_c la o anumită temperatură se poate calcula randamentul în obținerea HI (variabila x) pentru orice valoare a lui a și b.

Temă. Stabiliți valoarea constantei K pentru procesul de descompunere a acidului iodhidric, știind că atît concentrația H_2 cît și a I_2 este $4{,}8 \cdot 10^{-3}$ M, iar a HI este $31{,}2 \cdot 10^{-3}$ M la temperatura de 480°C.

Procesul de formare a gazului de apă este tot o reacție reversibilă:



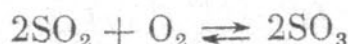
$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftarrows CO(g) + H_2O(g)$$

pentru care:

$$K_P = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}$$

3.4.1.2. *Reacții cu variația numărului de moli*

O reacție de bază în industria acidului sulfuric prin procedeul de contact o constituie oxidarea dioxidului de sulf la trioxidul de sulf:



$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$$

Experiență. Folosind instalația din figura 3.5 se poate obține SO_2 din pirită (FeS_2), care apoi este oxidat la SO_3, în prezența de V_2O_5, drept

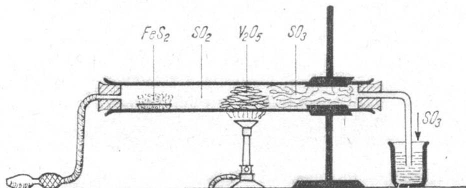


Fig. 3.5. Instalație pentru realizarea reacției de oxidare a SO_2 la SO_3, pe catalizator de V_2O_5.

catalizator. Se încălzește atît pirita cît și catalizatorul și se suflă aer cu ajutorul unei pere de cauciuc, montată la capătul tubului de reacție. Trioxidul de sulf se poate identifica cu $Ba(OH)_2$.

În general, catalizatorii, după cum am studiat în capitolul precedent, măresc viteza unor reacții chimice, ei însă nu acționează asupra valorii constantei de echilibru.

Temă. Scrieți expresia lui K_P pentru procesul de oxidare a SO_2 la SO_3.

O reacție de același tip poate fi considerată disocierea tetraoxidului de diazot



$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$$

La temperatura camerei N_2O_4 disociază, volumul crește și apare culoarea brun-roșcat caracteristică NO_2. Constanta de echilibru se exprimă astfel:

$$K_P = \frac{P^2_{NO_2}}{P_{N_2O_4}}$$

unde:

$$P_{NO_2} = \frac{n_{NO_2}}{n} \cdot P \text{ și } P_{N_2O_4} = \frac{n_{N_2O_4}}{n} \cdot P$$

n_{NO_2} și $n_{N_2O_4}$ reprezintă numărul de moli de NO_2, respectiv N_2O_4, iar n este numărul total de moli din sistem.

Înlocuind presiunile parțiale cu valorile lor, pentru K_P se obține relația:

$$K_P = \frac{n^2_{NO_2}}{n_{N_2O_4}} \cdot \frac{P}{n}$$

Întrucît K_P este constantă în condiții izoterme, creșterea presiunii corespunde deplasării echilibrului în sensul dimerizării micșorîndu-se astfel numărul de moli de dioxid (celălalt factor din numărător).

Pentru a calcula compoziția amestecului la echilibru să considerăm că în momentul inițial sistemul conține un mol N_2O_4. După realizarea stării de echilibru în sistem au mai rămas $1-x$ moli de N_2O_4 și s-au format $2x$ moli de NO_2 (x reprezintă fracțiunea de moli de N_2O_4 care a disociat). Exprimăm și de această dată presiunile parțiale în funcție de numărul de moli și de presiunea totală:

$$P_{NO_2} = \frac{2x}{1+x} P; \quad P_{N_2O_4} = \frac{1-x}{1+x} P$$

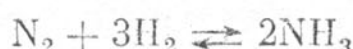
Pe baza acestor relații, constanta de echilibru capătă forma:

$$K_P = \frac{4x^2}{1-x^2} \cdot P$$

În concluzie, în cazul reacțiilor de echilibru în fază gazoasă care decurg cu variația numărului de moli, presiunea totală P intră în expresia legii acțiunii maselor.

În acest caz, constanta K_P are dimensiunile unei presiuni (se exprimă în unități de presiune).

Tot în grupa reacțiilor care se petrec cu variația numărului de moli se încadrează și procesul de obținere a amoniacului prin sinteză.



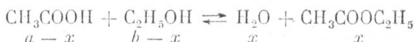
$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

Temă. Calculați valoarea constantei de echilibru a reacției de sinteză a amoniacului, pentru o anumită temperatură, știind că un litru de amestec de gaze obținut conține 0,5 moli N_2, 0,4 moli H_2 și 0,42 moli NH_3.

3.4.2. Echilibre în sisteme omogene lichide

Legea acțiunii maselor se poate aplica și pentru studiul sistemelor în fază lichidă cu singura deosebire că în acest caz constanta de echilibru se va exprima numai în funcție de concentrații sau fracții molare.

Reacția acidului acetic cu alcoolul etilic reprezintă un exemplu de echilibru chimic în soluție:



$$\underset{a-x}{CH_3COOH} + \underset{b-x}{C_2H_5OH} \rightleftharpoons \underset{x}{H_2O} + \underset{x}{CH_3COOC_2H_5}$$

care, așa cum s-a arătat, a servit lui G u l d b e r g și W a a g e ca model pentru deducerea legii acțiunii maselor, astfel:

$$K_c = \frac{[CH_3COOC_2H_5] \cdot [H_2O]}{[CH_3COOH] \cdot [C_2H_5OH]}$$

Fie a mol · g de alcool etilic și b mol · g de acid acetic care există în soluția de volum V la momentul inițial. Să notăm cu x numărul de mol · g de ester și de apă formați la echilibru.
Deci:

$$K_x = \frac{x^2}{(a-x)(b-x)}$$

relație ce se poate folosi pentru calculul lui x cînd se cunoaște K_x.

3.4.2.1. *Produsul ionic al apei*

Moleculele de apă pot ioniza conform ecuației



$$2H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+,$$

deci K_c capătă forma:

$$K_c = \frac{[OH^-] \cdot [H_3O^+]}{[H_2O]^2}$$

Întrucît ionizarea apei este foarte redusă, concentrația în molecule de apă este practic constantă și poate fi înglobată în constanta K_c. Astfel, putem scrie

$$K_c \cdot [H_2O]^2 = [OH^-][H_3O^+] = K_{H_2O}$$

unde K_{H_2O} se numește produsul ionic al apei. La temperatura camerei acest produs are o valoare constantă: $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \left(\frac{mol}{l}\right)^2$. În apa

pură, numărul ionilor hidroniu $[H_3O^+]$ este egal cu numărul ionilor hidroxil $[OH^-]$.

$$[H_3O^+]^2 = [OH^-]^2 = 10^{-14}; \quad [H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Această stare de echilibru este modelată în figura 3.6. *a*. Pentru simplificare, în locul ionului hidroniu (H_3O^+) s-a modelat protonul H^+. Trebuie menționat faptul că în soluție apoasă nu există ioni H^+, ci numai H_3O^+.

Prin adaosul unei mici cantități de acid (fig. 3.6. *b*) numărul ionilor hidroniu din soluție crește (acizii sînt substanțele care cedează protoni),

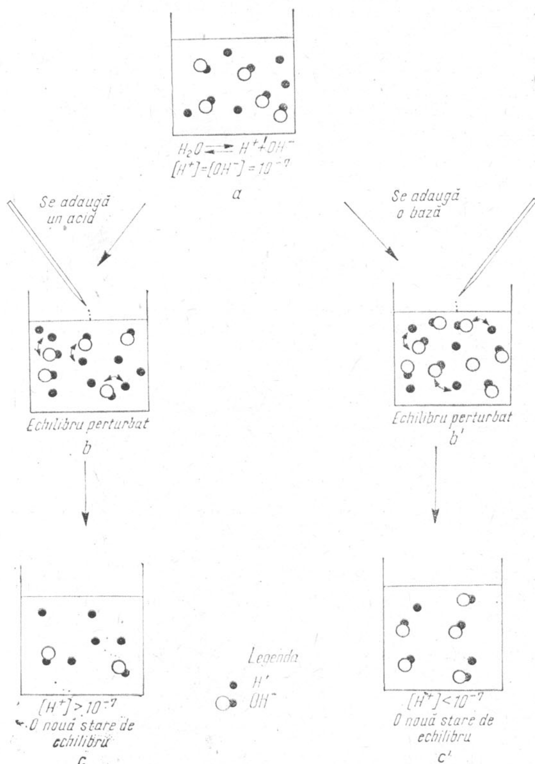


Fig. 3.6. Modelarea variației concentrației ionilor de hidrogen la adaos de acid și bază.

echilibrul este perturbat. O parte dintre ionii hidroniu se leagă de grupările hidroxil, pentru a se stabili un nou echilibru. În acest caz, în soluție, numărul ionilor hidroniu este mai mare decît cel de grupări hidroxil (fig. 3.6. *c*), deci concentrația H^+ este mai mare decît 10^{-7}.

Adăugînd o cantitate de bază (substanța care acceptă protoni), echilibrul este și în acest caz perturbat (fig. 3.6. *b'*). Un număr de grupări hidroxil introduse se vor uni cu ionii hidroniu din soluție, formîndu-se molecule de apă neionizate. Astfel, concentrația de ioni de hidroniu va scădea. În soluție, deci, concentrația ionilor H^+ va fi mai mică decît 10^{-7}.

Caracterul acid sau bazic al unei soluții este dat de concentrația în ioni de hidrogen $[H^+]$, și se exprimă în numere de tipul 10^{-p}. Întrucît această exprimare este greoaie, s-a introdus noțiunea de *p*H.

*p*H-ul unei soluții indică concentrația în ioni de hidrogen și se exprimă prin logaritmul cu semn schimbat a $[H^+]$

$$[H^+] = 10^{-p} \qquad pH = -\log \cdot [H^+]$$

În tabelul 3.2 este indicată corespondența dintre concentrația ionilor de hidrogen, *p*H și caracterul acid sau bazic al unei soluții:

Tabel 3.2

$[H^+]$	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
*p*H	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
caract. soluției	caract. acid ←							caract. neutru	caracter bazic →						

Temă. *p*OH este o noțiune echivalentă cu *p*H, dar referitoare la concentrația ionilor OH^-. Definiți pOH.
— Calculați care este *p*H unei soluții 0,001 M de acid clorhidric?
— Stabiliți relația de legătură dintre *p*H și *p*OH.
— Care este *p*OH acestei soluții?

În tabelul 3.3 sînt indicate cîteva valori ale *p*H-ului unor soluții de concentrație 0,1 N.

Tabel 3.3

Soluția 0,1 N	*p*H
HCl	1,0
CH_3COOH	2,9
H_3BO_3	5,1
$NaHCO_3$	8,4
NH_3	11,1
Na_2CO_3	11,3
NaOH	13,0

În laborator se poate stabili valoarea *p*H-ului unei soluții cu ajutorul hîrtiei de *p*H sau cu ajutorul soluțiilor de indicator.

Temă. Cu ajutorul soluțiilor de indicator din laborator stabiliți *p*H-ul unor soluții de acizi și baze și verificați datele din tabelul 3.4.

Tabel 3.4

Indicator	Domeniu de pH	Culoare în mediu acid	Culoare în mediu bazic
metiloranj	3,1— 4,4	roșu	galben
turnesol	4,7— 8,2	roșu	albastru
fenolftaleină	8,3—10,0	incolor	roșu

3.4.2.2. *Echilibre în soluții de electroliți. Constantă de ionizare*

a) *Constanta de aciditate*

Procesul de ionizare al electroliților slabi poate fi tratat, de asemenea, ca un echilibru chimic. Reacția de ionizare a oricărui acid poate fi reprezentată astfel:



$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

Constanta de echilibru pentru acest sistem este:

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$$

În funcție de valoarea acestei constante, acizii pot fi: tari sau slabi. Acizii tari sînt total ionizați, în timp ce acizii slabi sînt parțial ionizați și au o constantă de aciditate mai mică decît unu. În tabelul 3.5 sînt prezentate

Tabel 3.5

Acidul	Echilibru	Constanta de ionizare la 25°C
Acetic	$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$	$1,85 \cdot 10^{-5}$
Benzoic	$C_6H_5COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_6H_5COO^-$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
Carbonic	$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^-$	$4,2 \cdot 10^{-7}$
Ionul hidrogeno-carbonat (carbonat acid)	$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$
Ionul hidrogenosulfat (sulfat acid)	$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{2-}$	$1,26 \cdot 10^{-2}$
Formic	$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCOO^-$	$2,1 \cdot 10^{-4}$
Cianhidric	$HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^-$	$4,0 \cdot 10^{-10}$
Fluorhidric	$HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$	$6,9 \cdot 10^{-4}$
Apă oxigenată	$H_2O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO_2^-$	$2,4 \cdot 10^{-12}$
Sulfhidric	$H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^-$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
Ionul hidrogenosulfură (sulfură acidă)	$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + S^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{-13}$
Oxalic	$H_2C_2O_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HC_2O_4^-$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
Ionul mono-hidrogeno-oxalat	$HC_2O_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2O_4^{2-}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
Fenol	$C_6H_5OH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_6H_5O^-$	$1,0 \cdot 10^{-10}$
Fosforic	$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^-$	$7,5 \cdot 10^{-3}$
Ionul dihidrogenofosfat (fosfat diacid)	$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$
Ionul mono-hidrogenofosfat (fosfat monoacid)	$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-}$	$1 \cdot 10^{-12}$
Hidroxidul de aluminiu	$Al(OH)_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + AlO_2^- + H_2O$	$4 \cdot 10^{-13}$
Hidroxidul de argint	$AgOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + AgO^-$	$2 \cdot 10^{-18}$

cîteva echilibre realizate în soluții de acizi slabi și valoarea constantelor de ionizare (constante de aciditate).

Ionizarea acidului acetic se poate exprima prin ecuația:



$$CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows CH_3COO^- + H_3O^+$$

$$K = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH][H_2O]}$$

Concentrația apei în cazul soluțiilor diluate poate fi considerată constantă și poate fi inclusă în constanta de echilibru și se obține astfel constanta de aciditate a acidului acetic.

$$K_a = K \cdot [H_2O] = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

Pentru simplitate vom considera mai întîi că soluția inițială are o concentrație de 1 mol/l de acid acetic. În urma ionizării se formează x moli de $[CH_3COO^-]$ și x moli de $[H_3O^+]$, rămînînd nedisociați $(1 - x)$ moli de CH_3COOH. Considerînd concentrația soluției de acid egală cu C(mol/l), constanta de aciditate are valoarea

$$K_a = \frac{x^2}{1 - x} \cdot C$$

relație cunoscută sub denumirea de legea diluției, sau legea lui O s t w a l d.

Temă. Studiind datele din tabelul 3.5, stabiliți care dintre acizi este mai slab: acidul cianhidric sau acidul fluorhidric. Scrieți relațiile pentru constantele de echilibru.

În cazul acizilor dibazici, cum ar fi H_2S sau H_2CO_3, prima constantă de ionizare este mult mai mare decît cea de-a doua constantă de ionizare, raportul dintre acestea este 10^5. Astfel în cazul soluției de H_2S, concentrația în ioni HS^- este mult mai mare decît concentrația în ioni S^{2-}.

b) *Constanta de bazicitate*

Conform teoriei clasice, bazele se definesc ca substanțe care pun în libertate ioni de hidroxil (OH^-). O serie de baze sînt substanțe cu caracter ionic chiar în stare cristalină (hidroxizii metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase), deci în soluție sînt total ionizate. Acestea formează categoria bazelor tari. Există o serie de baze slabe care ionizează incomplet, conform echilibrului



$$BOH \rightleftarrows B^+ + OH^-$$

Constanta de echilibru în acest caz este:

$$K_b = \frac{[B^+] \cdot [OH^-]}{[BOH]}$$

Pentru bazele tari $K_b = 1$, iar pentru bazele slabe $K_b < 1$. În tabelul 3.6 sînt date cîteva valori ale constantelor de bazicitate.

Temă. Într-o soluție apoasă de NH_3 există o concentrație în ioni OH^- egală cu $6{,}0 \cdot 10^{-4}$ moli/l. Ce cantitate de amoniac a fost necesară pentru obținerea acestei soluții?
Indicație. Se calculează concentrația în NH_4OH la echilibru, la care se adaugă concentrația în NH_4^+, egală cu concentrația în OH^-.

Bazele slabe sînt în general bazele organice. Marea majoritate a bazelor studiate la chimia anorganică sînt baze tari (NaOH, KOH, LiOH).

Tabel 3.6

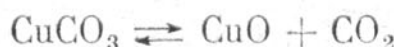
Baze	Echilibru	Constanta de ionizare la 25°C
Hidroxid de amoniu	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
Hidroxid de metil amoniu	$CH_3NH_3OH \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$	$5 \cdot 10^{-4}$
Hidroxid de fenil amoniu	$C_6H_5NH_3OH \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + OH^-$	$4{,}6 \cdot 10^{-10}$
Hidroxid de zinc	(1) $Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn(OH)^+ + OH^-$	$1{,}2 \cdot 10^{-12}$
	(2) $Zn(OH)^+ \rightleftharpoons Zn^{2+} + OH^-$	$4 \cdot 10^{-5}$

3.4.3. Echilibre în sisteme eterogene

3.4.3.1. Solid – gaz

Experiență. Într-o eprubetă luați o mică cantitate de carbonat de cupru ($CuCO_3$), încălziți eprubeta și identificați gazul degajat cu ajutorul apei de var.

Expresia legii acțiunii maselor se simplifică cînd sistemul este alcătuit dintr-o fază solidă și o fază gazoasă. Pentru a pune în evidență acest fapt să scriem ecuația reacției executate:



$$CuCO_3 \rightleftharpoons CuO + CO_2$$

Constanta legii acțiunii maselor, în funcție de presiune, capătă forma:

$$K_p = \frac{p_{CuO} \cdot p_{CO_2}}{p_{CuCO_3}}$$

Întrucît componentele solide CuO și $CuCO_3$ au o presiune de vapori constantă, pentru o temperatură dată, presiunile lor de vapori pot fi înglobate în constanta de echilibru. Astfel:

$$K'_p = p_{CO_2}.$$

Reacţia de descompunere a carbonatului de calciu prezintă o deosebită importanţă practică, oxidul de calciu obţinut fiind varul nestins.



$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

Constanta de echilibru pentru acest sistem este:

$$K_p = \frac{p_{CaO} \cdot p_{CO_2}}{p_{CaCO_3}}$$

Făcînd un raţionament analog cu cel de mai sus, constanta capătă expresia:

$$K'_p = p_{CO_2}$$

Rezultă că presiunea dioxidului de carbon corespunzătoare stării de echilibru a sistemului este independentă de cantităţile în care se găsesc fazele solide, însă depinde de temperatură.

Astfel, la 800°C presiunea CO_2 este egală cu presiunea atmosferică normală. Această temperatură, la care presiunea de echilibru este egală cu presiunea atmosferică, se numeşte temperatură de disociere normală.

Un alt exemplu de echilibru în sistem eterogen solid-gaz îl constituie reacţia dintre fer şi vapori de apă:



$$3Fe(s) + 4H_2O(g) \rightleftharpoons Fe_3O_4(s) + 4H_2(g)$$

Deoarece presiunile componente solide pot fi incluse în constantele de echilibru, se poate scrie:

$$K_p = \frac{p^4_{H_2}}{p^4_{H_2O}} \quad \text{sau} \quad K'_p = \frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}}$$

În stare de echilibru raportul presiunilor parţiale este constant. Tot în clasa echilibrelor chimice solid-gaz se pot încadra procesele de disociere termică a: oxizilor, peroxizilor, sulfaţilor, hidraţilor, amoniacaţilor.

Temă. Studiaţi experimental descompunerea termică a $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

3.4.3.2. *Solid-lichid. Produs de solubilitate*

La dizolvarea unei substanţe solide într-un solvent, din reţeaua cristalină a solvatului se rup continuu particule care se împrăştie în solvent. Procesul de dizolvare are loc continuu, pînă în momentul atingerii unei stări de echilibru (soluţie saturată). Odată atinsă starea de echilibru pentru o temperatură dată, nu înseamnă că dizolvarea încetează, ci la suprafaţa de contact dintre soluţie şi substanţa solidă are loc în continuare un schimb de particule, respectiv pe măsură ce substanţa se dizolvă, în aceeaşi măsură

particulele de solvat din soluție reformează substanța solidă (fig. 3.7). Deci, în soluțiile saturate în care se atinge limita de solubilitate a unei substanțe numărul de particule care se rup din rețeaua cristalină devine egal cu numărul de particule care reformează substanța.

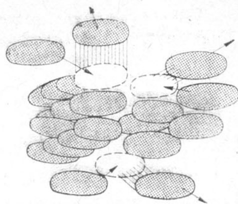
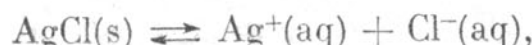


Fig. 3.7

Se spune despre unele substanțe că sînt insolubile, de exemplu AgCl. În realitate și aceste substanțe sînt solubile, numai că solubilitatea lor fiind foarte mică, starea de echilibru se atinge pentru concentrații foarte scăzute. Se poate scrie astfel:



$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq),$$

iar constanta de echilibru pentru soluția saturată de clorură de argint este:

$$K = \frac{[Ag^+(aq)] \cdot [Cl^-(aq)]}{[AgCl(s)]}$$

Cum concentrația clorurii de argint solidă rămîne constantă, la echilibru:

$$K \cdot [AgCl] = [Ag^+(aq)] \cdot [Cl^-(aq)] = \text{constantă}$$

Această constantă se numește *produs de solubilitate* și reprezintă produsul concentrațiilor ionilor [mol/l] în soluția saturată și se notează:

$$[Ag^+(aq)] \cdot [Cl^-(aq)] = P_{s_{AgCl}}$$

Produsul de solubilitate pentru fiecare substanță are o valoare determinată la o anumită temperatură dată. Cu cît valoarea produsului de solubilitate a unei substanțe este mai scăzută, cu atît concentrațiile ionilor la echilibru sînt mai mici și deci solubilitatea substanței este mai mică. Pentru a putea fi comparate produsele de solubilitate ale diferitelor substanțe, se consideră valorile acestora la aceeași temperatură, de obicei la 25°C.

Tabelul 3.7

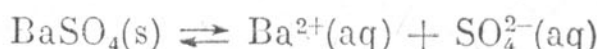
Produsele de solubilitate ale diferitelor substanțe la 25°C.

Compus	P_s	Compus	P_s
AgCl	$1,7 \cdot 10^{-10}$	AgI	$8,5 \cdot 10^{-17}$
AgBr	$7,7 \cdot 10^{-13}$	CuCl	$3,2 \cdot 10^{-7}$
AgCN	$2 \cdot 10^{-12}$	CuBr	$5,9 \cdot 10^{-9}$
CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$BaSO_4$	$1,5 \cdot 10^{-9}$
PbS	$7 \cdot 10^{-28}$	$CaCO_3$	$4,8 \cdot 10^{-9}$
$PbSO_4$	$1,9 \cdot 10^{-8}$	$CaSO_4$	$6,1 \cdot 10^{-5}$
$PbCO_3$	$1,6 \cdot 10^{-13}$	$SrSO_4$	$2,8 \cdot 10^{-7}$
$PbCrO_4$	$2 \cdot 10^{-16}$	$MgCO_3$	$1 \cdot 10^{-5}$
$BaCO_3$	$4,9 \cdot 10^{-9}$		

Temă. Scrieți expresia produsului de solubilitate pentru $PbCl_2$. Scrieți ecuația pentru echilibrul de dizolvare a Ag_2CrO_4 și expresia produsului de solubilitate.

Cunoscînd produsul de solubilitate a unei substanțe se poate calcula solubilitatea acesteia, ceea ce are o mare importanță practică în reacțiile de precipitare. Spre exemplu, știind că produsul de solubilitate a $BaSO_4$ este $1,5 \cdot 10^{-9}$ la 25°C, se poate calcula solubilitatea acestuia.

Ecuația reacției la echilibru este:



$$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

iar produsul de solubilitate:

$$P_{sBaSO_4} = [Ba^{2+}(aq)][SO_4^{2-}(aq)] = 1,5 \cdot 40^{-9}$$

Concentrațiile $[Ba^{2+}]$ și $[SO_4^{2-}]$ sînt egale în acest caz. Notînd cu x aceste concentrații, se obține:

$$x^2 = 1,5 \cdot 10^{-9}$$

$$x = \sqrt{15 \cdot 10^{-10}} = 3,9 \cdot 10^{-5}\ \text{moli/l}.$$

Formarea precipitatelor din soluții are o importanță deosebită atît în natură, cît și în industrie. Formarea stalactitelor în peșteri se explică numai prin prezența ionilor $CO_3^{2-}(aq)$ și $Ca^{2+}(aq)$ în concentrații al căror produs este mai mic decît P_{sCaCO_3}. În industrie trebuie, de asemenea, să se țină seama de produsul de solubilitate pentru a putea fi evitate pierderile de materiale, sau pentru efectuarea unor separări eficace de substanțe din soluție. Astfel, se poate determina dacă la amestecarea a două soluții are loc sau nu formarea de precipitat. Dacă produsul concentrațiilor ionilor după amestecare este mai mic decît produsul de solubilitate a substanței formate, precipitarea nu are loc, substanța rămînînd în soluție; dacă însă acest produs depășește valoarea produsului de solubilitate, are loc precipitarea.

3.5. Factori care influențează echilibrul chimic. Principiul lui Le Châtelier

Am văzut pînă acum că echilibrul chimic este o stare care se menține constantă atîta timp cît nu variază condițiile de reacție. Practic, se constată că atîta timp cît condițiile nu variază, compoziția chimică a sistemului se menține constantă.

La variația unui parametru, ca spre exemplu temperatură, presiune, concentrație, are loc imediat o variație a compoziției sistemului, deci o deplasare a echilibrului.

Cunoașterea modului în care se deplasează echilibrul chimic la variația unui parametru are o importanță practică deosebită, întrucît astfel reacțiile chimice pot fi controlate, adică pot fi alese condițiile optime de reacție în vederea obținerii de randamente maxime ale produșilor care ne interesează.

Pe baza unui mare număr de date experimentale, chimistul francez H e n r y L o u i s L e C h â t e l i e r a emis un principiu general valabil pentru stările de echilibru supuse unor variații de condiții, principiu care îi poartă numele.

Conform principiului lui Le Châtelier, dacă un sistem în echilibru suferă o constrîngere, echilibrul se deplasează în sensul diminuării constrîngerii. Aceasta înseamnă că la variația unui parametru, echilibrul se deplasează astfel încît să anuleze parțial influența parametrului.

3.5.1. Influența temperaturii asupra echilibrului chimic

Pentru a observa modul în care echilibrul chimic este influențat de variația temperaturii, se poate face următoarea experiență.

Experiență. Două baloane (sau două eprubete) prevăzute cu dopuri etanșe, prin care trece un tub în U, prevăzut cu un robinet, se umplu cu hipoazotidă, la temperatura camerei. Culoarea gazului în cele două baloane este brună și de aceeași intensitate, ceea ce indică aceeași compoziție chimică a gazului. Se știe că hipoazotida (gaz roșu-brun), suferă o reacție de dimerizare, dimerul fiind incolor.

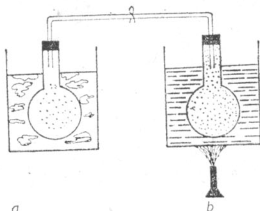


Fig. 3.8. Dispozitiv pentru verificarea influenței temperaturii asupra reacției de dimerizare a NO_2.



$$2NO_2(g) \rightleftarrows N_2O_4(g) + 14\ \text{kcal}$$

Reacția de dimerizare este exotermă, $\Delta H = -14$ kcal.

Se scufundă cele două baloane în două pahare Berzelius cu apă cu gheață (fig. 3.8. *a*) și, respectiv, cu apă la fierbere (fig. 3.8. *b*). Se observă intensificarea culorii gazului din balonul încălzit, devenind brun închis, iar culoarea gazului în balonul răcit scade în intensitate, devenind aproape incolor.

Schimbînd repede baloanele în cele două pahare Berzelius, se observă că, prin răcire, culoarea gazului scade în intensitate, iar gazul din balonul încălzit devine roșu-brun. Scoase din cele două băi de apă și aduse la temperatura camerei, gazele din cele două baloane revin la aceeași culoare.

Cum se explică aceste variații de culoare? Prin încălzire, amestecul de N_2O_4 și NO_2 aflat în echilibru se deplasează spre descompunerea dimerului, spre formarea hipoazotidei. Acest proces fiind endoterm, înseamnă că la creșterea temperaturii, echilibrul este deplasat astfel încît sistemul să absoarbă parțial energia calorică primită din exterior.

Deci, *la creșterea temperaturii, echilibrul se deplasează în sensul favorizării reacției endoterme.*

Prin răcire, amestecul de N_2O_4 și NO_2 se decolorează, deoarece echilibrul se deplasează spre formarea dimerului N_2O_4. Echilibrul se deplasează în sensul în care reacția cedează energie calorică, anulînd astfel parțial scăderea de temperatură.

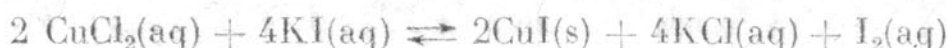
Deci, la scăderea temperaturii, echilibrul se deplasează în sensul favorizării reacției exoterme.

3.5.2. Influența concentrației asupra echilibrului chimic

Un alt factor care poate modifica echilibrul chimic îl constituie variația concentrației unuia din componenți. Astfel, dacă variază concentrația unui reactant sau a unui produs de reacție în sistemul de reacție la echilibru,

se observă o variație a concentrației celorlalți componenți, sistemul tinzînd spre o nouă stare de echilibru, astfel încît constanta de echilibru să rămînă neschimbată.

Experiență. Într-o pîlnie de separare de 250 ml se introduc 100 ml soluție foarte diluată de clorură de cupru (II) ($CuCl_2$) la care se adaugă cîteva picături de soluție diluată de iodură de potasiu (KI) pînă la obținerea unei soluții coloidale de culoare galbenă (CuI), conform ecuației:



$$2\,CuCl_2(aq) + 4KI(aq) \rightleftharpoons 2CuI(s) + 4KCl(aq) + I_2(aq)$$

Se adaugă apoi 5—10 ml cloroform și se agită bine. Se observă că stratul de cloroform se colorează în violet datorită extracției iodului din stratul apos. În același timp se observă o intensificare a culorii galbene a stratului apos și chiar apariția unei tulbureli. Aceasta se explică prin deplasarea echilibrului către formarea CuI, datorită scăderii concentrației iodului format prin extracția cu cloroform.

În continuare se adaugă o soluție concentrată de amoniac pînă la colorarea stratului apos în albastru și se agită energic pîlnia de separare. Se observă că stratul de cloroform se decolorează. Aceasta se explică prin deplasarea echilibrului în sens invers, iodul reintrînd în sistemul de reacție, datorită scăderii concentrației ionilor Cu^{2+} prin blocarea lor cu NH_3 în complexul $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Se poate trage concluzia că la scăderea concentrației unui component într-o reacție la echilibru, echilibrul se deplasează în sensul formării componentului respectiv.

Invers, la creșterea concentrației unui component dintr-un sistem în reacție la echilibru, echilibrul chimic se deplasează în sensul consumării componentului respectiv.

Pentru a verifica acest aspect al principiului lui Le Châtelier, executați următoarea lucrare experimentală.

Experiență. Turnați într-un pahar Berzelius 20 ml apă distilată, la care adăugați 2 picături de soluție saturată de $FeCl_3$ și 2 picături de soluție de KSCN. Împărțiți soluția în părți egale în 4 eprubete.

Scrieți ecuația chimică a reacției reversibile și expresia constantei de echilibru.

Prima eprubetă păstrați-o ca etalon de comparație. În eprubeta 2 adăugați 2—3 picături de soluție de $FeCl_3$, în eprubeta 3 adăugați 2—3 picături de soluție de KSCN, iar în eprubeta 4 adăugați un vîrf de spatulă de KCl solidă și agitați energic. Observați culorile soluțiilor din ultimele trei eprubete, comparîndu-le cu cea din eprubeta 1 și înscrieți rezultatele într-o fișă ca cea de mai jos. Interpretați rezultatele.

Eprubeta nr.	Culoarea inițială	Se adaugă un exces de:			Culoarea finală	În ce sens este deplasat echilibrul la variația concentr. comp.
		$FeCl_3(aq)$	KSCN(aq)	KCl(s)		
1						
2		2—3 pic.				
3			2—3 pic.			
4				un vîrf de spatulă		

3.5.3. Influența presiunii asupra echilibrului chimic

Dacă variația concentrației unui component conduce la deplasarea echilibrului, concentrația reprezentînd numărul de moli în unitatea de volum, rezultă că și variația de volum poate deplasa echilibrul unei reacții chimice.

Într-un sistem gazos, variația de volum corespunde unei variații de presiune, prin urmare variația de presiune conduce la deplasarea echilibrului chimic.

Să analizăm reacția de sinteză a amoniacului care are loc conform ecuației:



$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

Dacă asupra sistemului aflat în stare de echilibru se exercită o creștere a presiunii, conform principiului lui Le Châtelier echilibrul se deplasează astfel încît să anuleze parțial această creștere a presiunii. Într-adevăr, se constată practic că echilibrul se deplasează în sensul formării amoniacului: $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$. De ce? Din ecuația chimică se observă că numărul de moli de produși de reacție în stare gazoasă este mai mic decît numărul de moli de gaz, care intră în reacție. La creșterea presiunii, echilibrul se deplasează spre formarea compușilor cu volum mai mic, respectiv în sensul formării unui număr mai mic de moli de gaz.

Dacă din contră, presiunea se micșorează, echilibrul se deplasează în sensul formării unui număr mai mare de moli de gaz, ceea ce corespunde produșilor care, ocupînd un volum mai mare, duc la o compensare a scăderii presiunii. În cazul luat în studiu scăderea presiunii deplasează echilibrul în sensul descompunerii NH_3



$$N_2 + 3H_2 \leftrightharpoons 2NH_3$$

Așa se explică de ce în procedeul industrial de obținere a amoniacului prin sinteză se lucrează la presiuni mari.

Se pune întrebarea, cum se deplasează echilibrul la variația presiunii în cazul reacțiilor în care nu are loc o variație de volum, respectiv numărul de moli de gaz ce intră și ce ies din reacție este același, ca spre exemplu în reacția:



$$NO_2(g) + CO(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + NO(g)$$

Dat fiind că nici reacția directă, nici cea inversă nu este însoțită de scădere de volum, nici una nu poate fi favorizată de creșterea presiunii; prin urmare ne putem aștepta la faptul ca presiunea să nu influențeze echilibrul.

Toate aceste cazuri în care unul din parametri: temperatură, concentrație, presiune (volum) sînt modificate într-un sistem care a atins starea de echilibru, verifică principiul lui Le Châtelier.

Cunoașterea acestui principiu teoretic are o mare importanță practică, așa cum am mai arătat, în scopul obținerii de randamente maxime ale compușilor care ne interesează prin modificarea sau alegerea științifică a condițiilor de lucru.

Întrebări

1. Stabiliți caracteristicile unui sistem de echilibru.

2. Dați cîte trei exemple de: (a) echilibru fizic, (b) echilibru chimic.

3. Cum se poate defini un acid tare sau o bază tare?

4. Definiți *p*H-ul și stabiliți indicațiile ce le dă acesta asupra caracterului unei soluții.

5. Ce reprezintă produsul de solubilitate al unei substanțe?

6. Ce indicații dă valoarea produsului de solubilitate asupra solubilității unei substanțe?

7. Dacă echilibrul unei reacții chimice a fost deplasat către formarea compușilor rezultați prin reacția exotermă, cum a variat temperatura?

8. Conform principiului lui Le Châtelier, cum trebuie să varieze volumul pentru a deplasa echilibrul înspre dreapta într-o reacție de tipul



$$aA(g) + bB(g) \rightleftharpoons cC(g) + dD(g)$$

dacă $a + b > c + d$?

9. Cum trebuie să varieze presiunea în exemplul precedent pentru ca echilibrul să fie deplasat spre dreapta?

10. Cum este deplasat echilibrul unei reacții chimice la creșterea concentrației unui reactant? Dar la adăugarea de catalizatori?

Întrebări cu răspuns la alegere

1. Dacă într-o soluție saturată de clorură de sodiu se adaugă un cristal din această substanță se va produce: (1) dizolvarea acestuia, (2) formarea unei soluții suprasaturate, (3) nu se va schimba concentrația soluției.

2. Care dintre următoarele expresii se aplică reacțiilor chimice în echilibru: (1) $\Delta H = \Delta G$; (2) $\Delta H = T\Delta S$; (3) $\Delta H > T\Delta S$.

3. Care dintre următoarele afirmații este falsă în cazul unui sistem aflat în echilibru: (1) viteza reacției directe este egală cu cea a reacției inverse; (2) concentrația reactanților este mai mică decît cea a produșilor; (3) reacția directă și cea inversă încetează.

4. Să considerăm sistemul în echilibru $A + B \rightleftharpoons AB$. Pentru care dintre valorile constantei de echilibru în sistem se află cantitatea cea mai mare de produs AB: (1) $8{,}6 \cdot 10^{-1}$; (2) $5{,}1 \cdot 10^{-4}$; (3) $6{,}8 \cdot 10^{-6}$.

5. Valoarea constantei de echilibru a unui sistem nu se modifică cînd: (1) se adaugă un catalizator; (2) se modifică temperatura; (3) se modifică concentrația reactanților.

6. O reacție ionică de dublu schimb nu este totală dacă: (1) se formează un gaz; (2) se formează un precipitat; (3) se formează produși ionici solubili.

7. O soluție de carbonat acid de sodiu este bazică, deoarece: (1) sodiul reacționează cu apa și formează hidroxidul de sodiu; (2) are loc hidroliza acestei sări, rezultînd ioni OH^-; (3) ionii de sodiu sînt hidratați.

8. În procesul de obținere a CaO, reacția directă $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ este favorizată de: (1) eliminarea CO_2 din sistem; (2) utilizarea unui catalizator; (3) scăderea temperaturii.

9. Expresia produsului de solubilitate al $CuCl_2$ este:

(1) $P_s = [Cu^{2+}] \cdot [Cl^-]^2$; (2) $P_s = [Cu^{2+}] \cdot [Cl^-]$; (3) $P_s = [Cu^{2+}]^2 \cdot [Cl^-]$.

10. Analizînd valorile produselor de solubilitate ale $CaSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$ din tabelul 3.7 solubilitatea acestora descrește în ordinea: (1) $BaSO_4$, $CaSO_4$, $SrSO_4$; (2) $SrSO_4$, $CaSO_4$, $BaSO_4$; (3) $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$.

11. Știind că produsul de solubilitate al $CaCO_3$ este $4,8 \cdot 10^{-9}$ solubilitatea acestuia în apă este: (1) $4,8 \cdot 10^{-9}$ moli/l; (2) $6,8 \cdot 10^{-5}$ moli/l; (3) $2,4 \cdot 10^{-5}$ moli/l.

12. În reacția următoare, la echilibru, presiunea sistemului crește la un moment dat:



$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightleftharpoons 4NO(g) + 6H_2O(g)$$

(1) echilibrul este deplasat spre dreapta; (2) echilibrul este deplasat spre stînga; (3) echilibrul nu este deplasat.

13. Reacția de sinteză a acidului iodhidric are $\Delta H = +6,2 \frac{kcal}{mol}$. La creșterea temperaturii: (1) echilibrul este deplasat în sensul sintezei HI; (2) echilibrul este deplasat în sensul descompunerii HI; (3) echilibrul nu este deplasat.

14. În reacția de hidroliză a acetatului de etil creșterea diluției: (1) deplasează echilibrul spre dreapta; (2) deplasează echilibrul spre stînga; (3) nu deplasează echilibrul.

15. Știind că: soluția de K_2CrO_4 este galbenă, iar cea de $K_2Cr_2O_7$ portocalie și cunoscînd că reacția la echilibru este: $2K_2CrO_4\ (aq) + H_2SO_4(aq) \rightleftharpoons K_2Cr_2O_7(aq) + K_2SO_4(aq) + H_2O(l)$, la adăugarea de acid sulfuric: (1) culoarea soluției se deschide; (2) culoarea soluției se închide; (3) culoarea soluției nu se schimbă

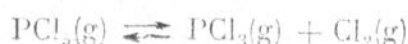
Probleme

1. Considerînd conversia unui mol de 2-cis-butenă în izomerul său geometric 2-trans-butenă la 400°C, la o presiune de 400 torri, s-au obținut datele din tabelul de mai jos:

Izomer cis moli	Izomer trans moli	timp
1,00	0,00	0
0,96	0,04	192 minute
0,90	0,10	420 minute
0,86	0,14	8 ore
0,50	0,50	cîteva săpt.
0,50	0,50	cîteva luni

Reprezentați grafic variația în concentrație a izomerului cis și trans în timp. Stabiliți concentrația amestecului la echilibru.

2. Constanta de echilibru pentru reacția:



$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

la 250°C este $1,7 \cdot 10^{-2}$ mol/l. Calculați cantitatea de PCl_3 formată dintr-un mol de PCl_5 care se găsește conținut într-un vas de 1 l.

3. Aldehida formică reacționează cu ionii hidroxil pentru a forma alcoolul metilic și ionul formiat conform reacției:



$$2H_2C = O + OH^- \rightleftharpoons CH_3OH + HCOO^-$$

a) Intr-un litru de soluție la echilibru sînt prezente: 0,1 moli CH_3OH; 0,6 moli $HCOO^-$; 0,1 moli OH^- și 0,55 moli CH_2O. Calculați constanta de echilibru.

b) Cîți moli de OH^- trebuie să reacționeze cu 1,0 moli CH_2O pentru a obține 0,30 moli CH_3OH la echilibru?

4. Care este constanta de ionizare a unei soluții 0,1 M de acid acetic la 25°C dacă în aceste condiții 1,34% din acest acid este ionizat?

5. Care este concentrația în ioni hidroniu și acetat a unei soluții de acid acetic 0,02 M, dacă constanta de ionizare este $1,8 \cdot 10^{-5}$?

6. Gradul de ionizare a unei soluții 0,2 M de HCN la 25°C este $1,4 \cdot 10^{-2}$ %. Calculați constanta de ionizare la această temperatură.

7. Calculați solubilitatea în moli/l a bromurii de argint folosind produsul de solubilitate din tabelul 3.7.

8. Calculați produsul de solubilitate al $BaCrO_4$ la 25°C știind că solubilitatea lui la această temperatură este $1,4 \cdot 10^{-2}$ mol/l.

9. Volume egale de soluție de $CaCl_2$ — 0,02 M și Na_2SO_4 — 0,0004 M sînt amestecate. Se obține un precipitat de $CaSO_4$ sau nu? Dar la amestecarea a două volume egale de soluție de $CaCl_2$ — 0,08 M și Na_2SO_4 — 0,02 M?

10. Se dă ecuația reacției:



$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g) - 21,5 \text{ kcal}$$

Pe baza principiului lui Le Châtelier alegeți condițiile optime pentru obținerea unor randamente maxime.

11. Se dă reacția:



$$4HCl(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2H_2O(g) + 2Cl_2(g) + 27 \text{ kcal}$$

În ce sens se deplasează echilibrul

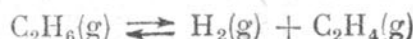
a) la creșterea temperaturii,

b) la scăderea presiunii sistemului gazos,

c) la creșterea concentrației în oxigen,

d) la creșterea volumului camerei de reacție?

12. Considerînd reacția următoare la echilibru:



$$C_2H_6(g) \rightleftharpoons H_2(g) + C_2H_4(g)$$

Cum este deplasat echilibrul la:

a) creșterea concentrației în hidrogen?

b) scăderea presiunii?

4

APLICAȚII ALE PRINCIPIILOR CHIMIEI ÎN TEHNOLOGIA CHIMICĂ

Obiectul tehnologiei chimice îl constituie studiul proceselor industriale care permit transformarea materiilor prime în produse chimice anorganice și organice.

Prin intermediul acestei ramuri, chimia se leagă de activitatea practică și contribuie la soluționarea unor probleme majore ale economiei naționale, asigurînd astfel un standard de viață mai ridicat.

În etapa actuală industria chimică face pași rapizi pe calea perfecționării tehnologiilor de fabricație, făcînd apel mereu la noi și moderne procese tehnologice. În acest sens, un rol deosebit revine institutelor de cercetări chimice: ICECHIM, Institutul Național de Chimie (I.N.C.), PETROCHIM care sînt chemate să contribuie la modernizarea și perfecționarea proceselor privind chimizarea și valorificarea cu eficiență maximă a resurselor naturale din țara noastră.

Este de subliniat că principiile chimiei teoretice asigură o bază solidă pentru înțelegerea proceselor tehnologice. Din aceste motive, numai cunoscînd efectele energetice care însoțesc reacțiile chimice, viteza acestora și factorii care o influențează, cît și legile echilibrului chimic se pot stabili și dirija fenomenele ce se petrec în instalații industriale.

4.1. Fabricarea acidului sulfuric

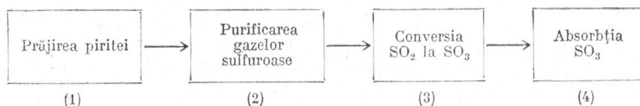
Acidul sulfuric este unul dintre cele mai importante produse ale industriei chimice, nivelul de producție și consum al acestuia reprezentînd unul din indicele de bază pentru aprecierea gradului de dezvoltare a industriei chimice într-o țară. Diversitatea domeniilor de folosire a acidului sulfuric a determinat o creștere rapidă a producției acestuia. Astfel în țara noastră în 1977 s-au produs 1 500 000 tone acid sulfuric.

La noi în țară există fabrici de acid sulfuric în cadrul combinatelor chimice de la Turnu-Măgurele, Năvodari și Valea Călugărească și celor chimico-metalurgice de la Baia-Mare și Copșa Mică.

Acidul sulfuric se obține din materiale care conțin sulf. În general, *materia primă* se definește ca *un produs natural sau semifabricat, care conține într-o proporție apreciabilă elementele componente ale materialului ce urmează să fie fabricat după un anumit proces tehnologic.* Astfel, pentru fabricarea acidului sulfuric se poate folosi sulful nativ și compușii cu sulf. Sulful nativ poate proveni din zăcămintele de sulf sau din gazele de cocserie și țițeiurile bogate în sulf. Compușii cu sulful cu importanță industrială sînt sulfurile și sulfații, ca: pirita FeS_2, galena PbS, blenda ZnS, calcopirita $FeCuS_2$, gipsul $CaSO_4 \cdot H_2O$ etc.

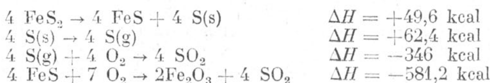
În țara noastră materia primă pentru obținerea acidului sulfuric este pirita, prin arderea căreia se obține dioxidul de sulf, care apoi este oxidat catalitic la trioxid de sulf.

Etapele procesului tehnologic sînt:



1. Prăjirea piritei

Obținerea gazelor sulfuroase prin prăjirea piritei este un proces complex, format dintr-o serie de reacții. Dintre aceste menționăm:



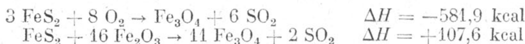
$$4\ FeS_2 \rightarrow 4\ FeS + 4\ S(s) \qquad \Delta H = +49{,}6\ kcal$$
$$4\ S(s) \rightarrow 4\ S(g) \qquad \Delta H = +62{,}4\ kcal$$
$$4\ S(g) + 4\ O_2 \rightarrow 4\ SO_2 \qquad \Delta H = -346\ kcal$$
$$4\ FeS + 7\ O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 4\ SO_2 \qquad \Delta H = -581{,}2\ kcal$$

Reacția globală a procesului este:



$$4\ FeS_2 + 11\ O_2 \rightarrow 2\ Fe_2O_3 + 8\ SO_2 \qquad \Delta H = -815{,}2\ kcal$$

Efectul termic al reacției, obținut prin însumarea efectelor termice ale reacțiilor parțiale, este de $-815{,}2$ kcal, deci reacția este puternic exotermă. Degajarea sulfului gazos favorizează desfacerea granulelor de pirită, intensificînd procesul de ardere. În aer insuficient, procesul merge pînă la obținerea oxidului Fe_3O_4:



$$3\ FeS_2 + 8\ O_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 6\ SO_2 \qquad \Delta H = -581{,}9\ kcal$$
$$FeS_2 + 16\ Fe_2O_3 \rightarrow 11\ Fe_3O_4 + 2\ SO_2 \qquad \Delta H = +107{,}6\ kcal$$

Procesul de ardere a sulfurilor metalice este o reacție în sistem eterogen care decurge la suprafața de contact solid-gaz. Viteza de prăjire a sulfurilor metalice depinde de: natura materialului, temperatura, granularea, concentrația oxigenului etc. Creșterea temperaturii favorizează primele două reacții, astfel temperatura la care este condus procesul este de 700°—800°C. (Conform principiului Le Châtelier reacțiile endoterme sînt favorizate de creșterea temperaturii.) Arderea se poate face în strat fix (în cuptor cu vetre suprapuse), în suspensie sau în strat fluidizat. Întrucît prăjirea piritei în strat fluidizat realizează o productivitate sporită, acest sistem este utilizat cu precădere la noi în țară în fabricile de acid sulfuric. Procesul are loc în cuptoare (fig. 4.1) construite din oțel și căptușite cu cărămizi refractare. Pirita se introduce continuu prin gura de alimentare (*1*). La baza cuptorului este montat un distribuitor de aer (*2*) și un dispozitiv pentru evacuarea continuă a cenușii (*3*). Căldura degajată în

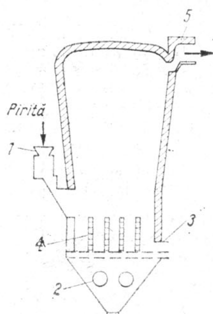


Fig. 4.1. Cuptorul de prăjire a piritei cu strat fluidizat.

procesul arderii piritei este preluată de apa ce circulă prin serpentinele de răcire (*4*). Gazele de ardere, ce conțin un procent ridicat de dioxid de sulf, se evacuează pe la partea superioară (*5*).

Oxidarea în strat fluidizat se realizează prin suflarea aerului necesar arderii pe la partea inferioară, astfel încît curentul de aer produce agitarea stratului format din granule de pirită, acestea căpătînd aspectul unui lichid în fierbere. Se realizează astfel un contact intim între solid și gaz, iar arderea este mai intensă.

Metoda oxidării în strat fluidizat prezintă însă dezavantajul că se produc gaze sulfuroase cu o mare cantitate de praf, care apoi trebuie purificate.

2. Purificarea gazelor sulfuroase

Gazele sulfuroase conțin cantități apreciabile de praf, cît și produși rezultați din impuritățile materiei prime (As_2O_3, Sb_2O_5, SeO_2). Purificarea are loc în două etape: o purificare uscată (desprăfuire) și o purificare umedă. Complexul de instalații de purificare este prevăzut cu răcitoare, filtre, filtre electrice și turnuri de spălare.

3. Conversia dioxidului de sulf la trioxid de sulf

Procesul de oxidare a SO_2 are loc conform reacției:



$$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons SO_3 \qquad \Delta H = -22{,}9 \text{ kcal}$$

Oxidarea are loc cu degajare de căldură și micșorare de volum, deci, conform principiului Le Châtelier, formarea trioxidului de sulf va fi favorizată de creșterea presiunii și scăderea temperaturii.

Practic, în acest proces nu se aplică o creștere a presiunii, gazele sulfuroase conținînd un procent foarte mare de azot (80%), energia electrică consumată ar fi prea mare. Scăderea temperaturii duce la o micșorare a vitezei de reacție. Pentru mărirea acesteia, la temperaturi scăzute, se folosesc catalizatorii.

La început s-a folosit drept catalizator platina. Acesta a fost înlocuit ulterior cu pentaoxidul de vanadiu, un catalizator mult mai ieftin și mai rezistent la acțiunea otrăvurilor. Activitatea acestui catalizator a fost îmbunătățită prin folosirea promotorilor. Drept promotori se folosesc sulfații metalelor alcaline, a căror acțiune scade în ordinea: Li > Na > K > Rb > Cs. Activitatea catalitică și stabilitatea termică, pînă la o anumită temperatură, este dependentă de raportul Metal din promotor/V_2O_5. Ca suport pentru catalizator se folosește silicagelul, kiselgurul, cuarțul.

Catalizatorul V_2O_5 poate fi otrăvit de ceața de acid sulfuric, de compușii cu fluor, de trioxidul de arsen.

Oxidarea SO_2 la SO_3 are loc într-un reactor de conversie (fig. 4.2.) Gazele sulfuroase preîncălzite la 440°C străbat stratul de catalizator, realizîndu-se oxidarea (conversia) dioxidului de sulf la trioxid în etape. Între stra-

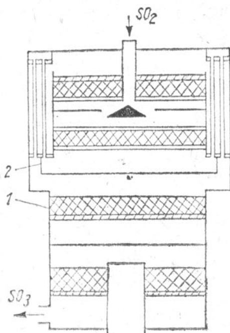


Fig. 4.2. Schema sobei de contact.

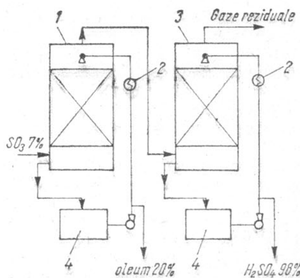


Fig. 4.3. Schema unei instalații de absorbție a trioxidului de sulf în două trepte: 1 — *turnul de absorbție stropit cu oleum;* 2 — *răcitoare;* 3 — *turnul de absorbție stropit cu acid;* 4 — *colectare de acid.*

turile de catalizator (*1*) există schimbătoare de căldură (*2*) care au rolul de a aduce gazele sulfuroase la temperatura optimă procesului de oxidare.

4. Absorbția trioxidului de sulf

Gazele conținînd trioxidul de sulf sînt introduse în turnul de absorbție. Pentru absorbție se folosește acid sulfuric de concentrație 98—98,3%; nu se folosește apa, întrucît SO_3 reacționează cu apa, în fază gazoasă, dînd o ceață de acid sulfuric, greu de absorbit. Drept absorbant se folosește și oleum cu 20% SO_3 liber. În turnul de absorbție (fig. 4.3) se introduc gazele convertite, conținînd 7% SO_3, care sînt absorbite în oleum sau acid sulfuric.

Figura 4.4. reprezintă schema unei instalații de obținerea acidului sulfuric din pirită, avînd în vedere etapele procesului tehnologic. Prin intermediul unor dozatoare pirita este introdusă în cuptorul cu strat fluidizat (*1*). Gazele sulfuroase trec printr-un recuperator de căldură (*2*), printr-un ciclon (*3*), și printr-un filtru electric uscat (*4*).

Cenușa este extrasă atît din cuptor cît și din ciclon și filtru uscat. Această cenușă conținînd fer, cupru, arsen, seleniu etc. poate fi prelucrată pentru obținerea acestora.

Instalația de purificare este formată din: turnul de răcire (*5*), un răcitor indirect (*6*), filtru electric umed (*7*), turnul de uscare (8) și filtru de gaze (*10*). Se introduce aer, pentru diluare, prin filtrul (*9*). Conversia are loc într-o instalație de contact alcătuită din reactorul (*11*) și schimbătorul de căldură. Separarea trioxidului se realizează prin absorbția în turnul de absorbție (*12*).

Acidul sulfuric obținut este folosit apoi în industria chimică: la obținerea îngrășămintelor (52% din producția medie pe plan mondial), detergenților, la fabricarea unor acizi minerali, a sulfaților, a dicromaților, la obținerea unor substanțe organice (coloranți, explozivi, insecticide) etc. În celelalte industrii acidul sulfuric este utilizat la rafinarea petrolului, la fabricarea fibrelor artificiale, la decaparea oțelurilor etc.

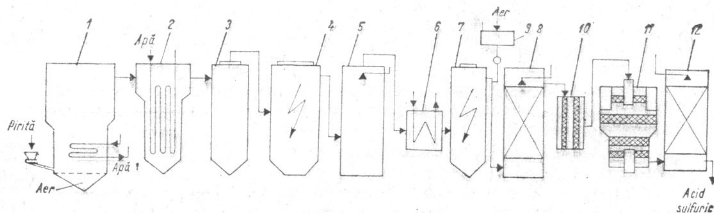


Fig. 4.4. Schema instalației de obținere a acidului sulfuric din pirită.

4.2. Fabricarea amoniacului

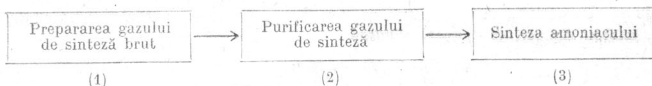
Amoniacul, compusul azotului cu hidrogenul, este utilizat cu precădere în industria îngrășămintelor chimice: la obținerea azotatului de amoniu, fosfatului de amoniu, ureii și a altora.

Avînd în vedere necesitatea obținerii unor cantități sporite de amoniac, industria acestuia face pași rapizi pe calea perfecționării tehnologiilor de fabricație, făcînd apel la procese tehnologice noi.

În industria amoniacului, în țara noastră, s-a urmărit programul tehnic mondial, atît în ceea ce privește tehnologia, cît și capacitatea liniilor de fabricație. Astfel, noile instalații de la Combinatul chimic Craiova, Combinatul de îngrășăminte chimice de la Turnu-Măgurele și Combinatul de îngrășăminte chimice Piatra-Neamț se plasează la nivelul tehnic actual.

În industria amoniacului materiile prime sînt: metanul (ca sursă de hidrogen) și aerul atmosferic (ca sursă de azot). În procesul de transformare a acestora participă unul sau mai mulți catalizatori. Aceștia permit realizarea unui flux tehnologic, în procese continue, automatizate, cu o înaltă eficiență economică.

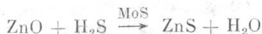
Fazele procesului tehnologic sînt:



1. Prepararea gazului de sinteză brut

a) Desulfurarea

Materia primă este desulfurată pe un catalizator CoS—MoS, sulful fiind o otravă puternică pentru catalizatorul de oxidare. Sulful din materia primă trece în H_2S, prin hidrogenare, pe CoS, drept catalizator. H_2S format este reținut de ZnO, în prezența catalizatorului MoS:

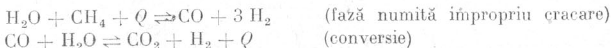


$$ZnO + H_2S \xrightarrow{MoS} ZnS + H_2O$$

Gazul metan este preîncălzit la 350—400°C și este trecut peste masa de oxid de zinc.

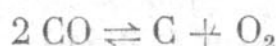
b) Oxidarea gazului metan

Oxidarea metanului cu vapori de apă are loc în cuptorul tubular și în soba de ardere finală, conform reacțiilor:



$$H_2O + CH_4 + Q \rightleftharpoons CO + 3\,H_2 \quad \text{(fază numită impropriu cracare)}$$
$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 + Q \quad \text{(conversie)}$$

Cantitatea de căldură absorbită în prima reacție este mult mai mare ca cea degajată la conversie, deci reacția este puternic endotermă. Trebuie evitată formarea negrului de fum prin procesul



$$2\,CO \rightleftharpoons C + O_2$$

Oxidarea metanului cu vapori de apă are loc în prezență de catalizatori de nichel (inele Raschig de ceramică, impregnate cu săruri de nichel). La pornirea instalației catalizatorul trebuie activat la temperaturi de 800—900°C.

Compuşii sulfului sînt otrăvuri pentru catalizatorul de nichel. Acesta poate fi însă regenerat trecînd prin el abur la temperatura de 750—800°C.

Catalizatorul otrăvit cu alt tip de otrăvuri, cum ar fi sărurile aflate în abur (NaCl, Na_3PO_4, sărurile metalelor grele) sau ceaţa de acid sulfuric din aer nu mai poate fi regenerat.

c) Conversia monoxidului de carbon

Amestecul de gaze obţinut în instalaţia de oxidare (cracare) conţine circa 11,5% CO. Acesta poate fi transformat în CO_2. Are loc procesul:



$$CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2 + Q$$

CO_2 va fi apoi îndepărtat, astfel va creşte conţinutul amestecului de gaze în hidrogen. Se lucrează la temperaturi de peste 350°C, pe catalizatori de oxizi de fier şi crom în exces de vapori de apă. Apa nu trebuie să conţină săruri care ar putea produce otrăvirea catalizatorului.

2. Purificarea gazului de sinteză brut

Această etapă are ca scop eliminarea CO, CO_2 şi a gazelor inerte.

a) Spălarea CO_2

Eliminarea CO_2 se realizează prin absorbţia acestuia într-o soluţie de carbonat de potasiu fierbinte, activată cu As_2O_3 (măreşte viteza de absorbţie). Ecuaţia reacţiei care are loc este:



$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2\ KHCO_3$$

Într-o altă etapă carbonatul poate fi regenerat prin procesul în sens invers.

b) Spălarea cu o soluţie cupro-amoniacală

Capacitatea de absorbţie a soluţiei cupro-amoniacale pentru CO se bazează pe faptul că sărurile complexe de cupru (I) în soluţie se combină cu CO, formînd o sare complexă stabilă. Ecuaţia reacţiei chimice de spălare este:



$$[Cu(NH_3)_2]^+ + CO + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_3CO]^+$$

c) Spălarea cu apă amoniacală

Purificarea finală a urmelor de CO_2 se realizează cu apă amoniacală la 110 atm. Au loc următoarele reacţii chimice:



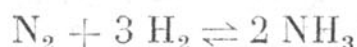
$$2\ NH_4OH + CO_2 \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + H_2O$$



$$(NH_4)_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2\ NH_4HCO_3$$

3. Sinteza amoniacului

Reacţia dintre azot şi hidrogen decurge fără formare de produşi secundari:



$$N_2 + 3\ H_2 \rightleftharpoons 2\ NH_3 \qquad \Delta H = -22\ \text{kcal/mol}$$

Deoarece sinteza amoniacului este un proces exoterm şi cu micşorarea numărului de molecule, concentraţia de amoniac la echilibru creşte odată cu scăderea temperaturii şi creşterea presiunii (conform principiului Le Châtelier). Nu se poate coborî prea mult temperatura sistemului, deoarece prin aceasta se micşorează viteza reacţiei. Pentru a conduce procesul la temperaturi suficient de scăzute cu o viteză acceptabilă din punct de vedere tehnologic se recurge la un catalizator de fer. Activitatea acestui catalizator scade foarte repede, de aceea se folosesc promotori: Al_2O_3, K_2O, CaO. Sulful, arsenul, fosforul sînt otrăvuri pentru acest tip de catalizator.

Se lucrează la o temperatură de 420—550°C. Pe plan mondial se folosesc o serie de procedee de sinteză a amoniacului care se deosebesc între ele prin presiunea la care se lucrează (presiune joasă 80—100 atm, presiune medie 200—300 atm și presiune înaltă 700—1 000 atm). Cu cît presiunea este mai mare, consumul de energie electrică este mai mare, dar se obțin randamente mai mari.

În țara noastră se folosesc instalații care produc compresia gazelor pînă la 450 atm (sau 300 atm).

Comprimarea gazului de sinteză se face în mai multe etape: de la 16 atm la 110 atm și apoi de la 110 atm la 450 atm.

Sinteza amoniacului are loc în coloana de sinteză, instalația fiind prevăzută cu recuperatoare de căldură (cazan cu abur exterior coloanei de sinteză). Gazele rămase sînt luate de pompa de recirculare și reintroduse în circuit împreună cu gazul proaspăt.

Cunoscînd fluxul tehnologic, vom prezenta o schemă simplificată a instalației de obținere a amoniacului (fig. 4.5).

Metanul adus la o temperatură de 400°C cu ajutorul unor schimbătoare de căldură și la o presiune de 40 atm este introdus în desulfurator (*1*). După purificare metanul, în amestec cu aburul, este introdus în reactorul pentru oxidare (conversie) (*2*) care conține catalizatorul de nichel, temperatura fiind de 800°C. Gazele arse sînt utilizate apoi la preîncălzirea aburului și metanului.

Gazele care mai conțin încă 7% CH_4 sînt introduse în soba de ardere finală (*3*) împreună cu aerul comprimat necesar asigurării conținutului de azot. Catalizatorul folosit este tot nichelul. Reacția este puternic exotermă și se ajunge la o temperatură de peste 1000°C. Căldura este folosită pentru producerea aburului necesar oxidării CH_4 și conversiei CO;

Conversia CO la CO_2 are loc în două etape; în convertizorul (*4*) conținînd catalizatorul Fe_3O_4, la o temperatură de 400°C și apoi în convertizorul cu catalizator de crom (*5*), la 200°C. Amestecul de

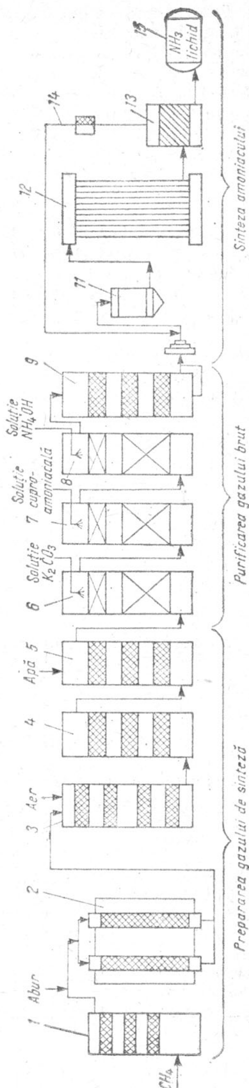
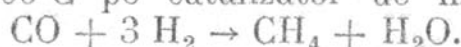


Fig. 4.5. Schema instalației de sinteză a amoniacului.

gaze, avînd o presiune de 30 atm și un conținut de 18% CO_2 și 0,3% CO, este trecut la purificare.

Într-o primă etapă gazele se introduc în coloana de absorbție (*6*) unde se elimină o parte din CO_2 cu ajutorul unei soluții de K_2CO_3. Soluția epuizată se trece printr-o coloană de desorbție și apoi se recirculă. Gazele sînt trecute apoi prin coloanele (*7*) și (*8*) unde se efectuează o spălare cu o soluție cupro-amoniacală, respectiv cu o soluție diluată de NH_4OH;

Amestecul de gaze mai conține un procent de 0,5% CO și CO_2 care poate fi eliminat prin transformarea acestora în metan; procesul are loc la o temperatură de 300°C pe catalizator de nichel în metanatorul (*9*):



$$CO + 3\,H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O.$$

Rezultă gazul de sinteză care conține N_2 și H_2 în proporție de 1:3. Acesta este introdus într-un compresor și atinge presiunea de 450 atm. Pentru a îndepărta impuritățile (de ex. uleiul antrenat de la compresor) gazele sînt trecute printr-un filtru de ulei (*11*) și printr-o serie de schimbătoare de căldură. Avînd o temperatură de numai 20°C, gazele sînt introduse în coloana de sinteză (*12*) pe la partea superioară. Reacția fiind exotermă gazele se încălzesc pe seama căldurii de reacție și ajung pe stratul de catalizator de fer la o temperatură de 450—500°C. Sinteza are loc în proporție de 20%. În continuare tot în coloană gazele se răcesc pînă la 180°C, iar apoi sînt trecute prin răcitorul cu apă (*13*). Gazele rămase sînt luate de pompa de recirculare (*14*) și sînt reintroduse în circuit, iar amoniacul lichid se separă în rezervorul (*15*).

Amoniacul obținut are multiple utilizări în practică:

— datorită căldurii sale mari de vaporizare se folosește ca agent frigorific;

— se utilizează ca îngrășămînt agricol;

— este folosit la fabricarea unor îngrășăminte;

— în industria farmaceutică se folosește pentru obținerea unor medicamente;

— în industria fibrelor artificiale pentru obținerea unor dizolvanți.

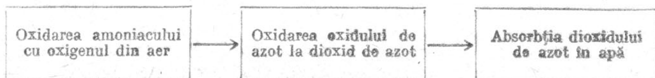
4.3 Fabricarea acidului azotic

Un alt produs important al industriei chimice de bază este acidul azotic, cu multiple utilizări: la fabricarea îngrășămintelor azotoase, la obținerea nitrocelulozei, a unor explozivi, ca agent de nitrare, la separarea metalelor prețioase etc.

Principalul consumator de acid azotic rămîne însă industria îngrășămintelor chimice (47%) care îl utilizează în principal la obținerea azotatului de amoniu. Deci fabrici de acid azotic vor exista în cadrul tuturor combinatelor de îngrășăminte chimice.

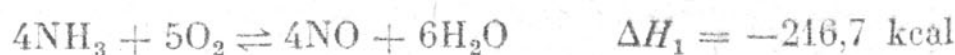
Acidul azotic industrial se obține prin oxidarea catalitică a amoniacului, proces în urma căruia rezultă oxizi de azot, și absorbția în apă a acestora.

Etapele procesului tehnologic pot fi reprezentate prin schema:



1. Oxidarea amoniacului

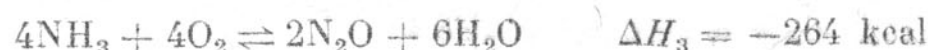
Procesele care au loc la oxidare pot fi reprezentate prin ecuațiile reacțiilor chimice:



$$4NH_3 + 5O_2 \rightleftharpoons 4NO + 6H_2O \qquad \Delta H_1 = -216,7 \text{ kcal}$$



$$4NH_3 + 3O_2 \rightleftharpoons 2N_2 + 6H_2O \qquad \Delta H_2 = -303 \text{ kcal}$$



$$4NH_3 + 4O_2 \rightleftharpoons 2N_2O + 6H_2O \qquad \Delta H_3 = -264 \text{ kcal}$$

Reacția de oxidare în urma căreia se formează NO este exotermă. La temperaturi înalte (la care trebuie să se lucreze spre a limita formarea azotului) de circa 800—900°C constantele de echilibru a celor trei procese au valori apropiate, deci este necesară alegerea unor catalizatori cu selectivitate mare.

Catalizatorul utilizat este un aliaj pe bază de platină, sub formă de site, care conțin 3—5% rodiu. Acesta, pe lîngă faptul că mărește activitatea catalizatorului (acționează ca promotor), mărește și rezistența sa mecanică.

Un alt factor care influențează acest proces este raportul concentrației reactanților. Astfel se obține un randament sporit în NO luînd reactanții în raporturi molare (O_2/NH_3) de 1,6—1,9.

2. Oxidarea gazelor nitroase

Procedeul de obținere a acidului azotic diluat constă în oxidarea oxizilor de azot la oxizi superiori și absorbția acestora într-o soluție diluată de acid azotic.

Oxidarea decurge în fază gazoasă conform ecuației:



$$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2\,NO_2 \qquad \Delta H = -27 \text{ kcal/mol}$$

Reacția decurge cu contracție de volum deci este favorizată de creșterea presiunii și de scăderea temperaturii. La utilizarea temperaturilor joase dioxidul de azot dimerizează, pentru a da tetraoxidul de azot care reacționează apoi ca atare cu HNO_3. Reacția decurge conform ecuației:



$$2\,NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4 \qquad \Delta H = -13,6 \text{ kcal}$$

Și acest proces va fi favorizat de ridicarea presiunii și scăderea temperaturii.

Procesul de oxidare a gazelor nitroase este favorizat de prezența catalizatorului „V_2A" (oțel aliat cu crom și nichel) sau catalizatorilor din grupa platinei.

3. Absorbția gazelor nitroase

Amestecul de gaze nitroase, care conține: NO_2, N_2O_4 și NO este supus absorbției în acid azotic sau în apă. Reacția principală este:



$$3NO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2HNO_3 + NO \qquad \Delta H = -32,53 \text{ kcal}$$

Rezultă și oxid de azot care este reintrodus în proces. De fapt, într-o singură treaptă de transformare se absoarbe numai două treimi din dioxidul de azot.

S-a stabilit că în reacția dintre dioxidul de azot și apă rezultă acid azotic și acid azotos:



$$2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2 \qquad \Delta H = -27,7 \text{ kcal}$$

acidul azotos se descompune la cald:



$$3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O \qquad \Delta H = +18,1 \text{ kcal}$$

N_2O_4 reacționează cu apa conform ecuației



$$N_2O_4 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2 \qquad \Delta H = -14,1 \text{ kcal}$$

Procesele de absorbție sînt favorizate de o presiune ridicată și de temperaturi scăzute.

În figura 4.6. este prezentată schema simplificată a unei instalații de obținere a acidului azotic la presiunea atmosferică.

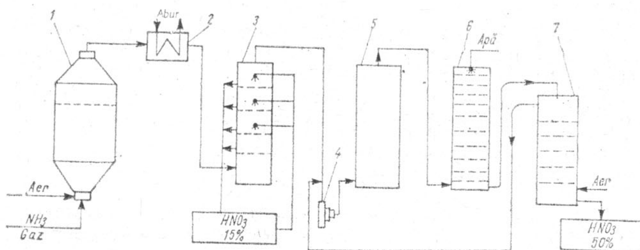


Fig. 4.6. Schema instalației de obținere a acidului azotic.

Amoniacul gazos este introdus pe la partea inferioară a reactorului de oxidare (*1*); tot prin această parte introducîndu-se și aer. În contact cu catalizatorul amoniacul este oxidat la oxid de azot. Temperatura necesară reacției (800°C) se asigură pe baza căldurii de reacție. După oxidare gazele trec printr-o serie de schimbătoare de căldură (*2*) și ajung în răcitorul de gaze (*3*), de construcție specială, și anume prevăzut cu site. Gazele circulă de jos în sus printre site, iar deasupra acestora se barbotează soluție de acid azotic diluat. Amestecul de gaze astfel răcit este condus în instalația de oxidare-absorbție.

Gazele comprimate la 2,5 atm cu ajutorul compresorului (*4*) sînt trecute în turnul de oxidare (*5*), sînt răcite în schimbătoare de căldură și apoi sînt introduse în coloana de absorbție, circulînd în contracurent cu soluția de acid azotic. Coloana de absorbție (*6*) este prevăzută cu talere. Deasupra fiecărei coloane se găsesc serpentine de răcire cu apă, cufundate în acid. Pe la partea superioară a coloanei se introduce apa de condensare, care se îmbogățește în acid pe măsură ce coboară pe talere.

Acidul azotic colectat la baza coloanei (*6*) trece în turnul de degazare (*7*). Aerul se introduce pentru a antrena gazele nitroase din acid, care sînt recirculate.

Acidul azotic obținut, de concentrație 50—55%, se poate folosi ca atare în diferite ramuri industriale, sau se poate concentra printr-o distilare extrac-

tivă în prezența acidului sulfuric. Pentru obținerea unui acid azotic de concentrație 98—99% se concentrează și se lichefiază oxizii de azot, se oxidează cu oxigen și concomitent se absorb în acid azotic diluat, sub presiune.

La noi în țară fabrici de acid azotic sînt la: Făgăraș, Roznov, Tg-Mureș, Craiova, Turnu Măgurele.

Întrebări

1. Știind că reacția de arderea piritei este un proces redox, stabiliți coeficienții stoechiometrici ai ecuației chimice corespunzătoare.

2. Enunțați principiul Le Châtelier. Cum trebuie modificată presiunea, temperatura și concentrația pentru a mări proporția de SO_3 obținut prin reacția: $2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3 + Q$.

3. Care este catalizatorul utilizat în reacția de mai sus? Acționează acesta asupra echilibrului?

4. În reacția $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 + Q$ ridicarea temperaturii poate conduce pe de o parte la creșterea cantității totale de amoniac obținut în unitatea de timp, iar pe de altă parte la descreșterea procentului de amoniac în amestec. Cum se aplică acesta?

5. Aplicînd legea acțiunii maselor scrieți expresia constantei de echilibru pentru reacția $2\,NO + O_2 \rightleftarrows 2\,NO_2$. Cum se deplasează echilibrul la creșterea presiunii?

Întrebări cu răspuns la alegere

1. Acidul sulfuric este folosit pentru obținerea altor acizi deoarece se caracterizează prin: (1) densitate mare, (2) punct de fierbere ridicat, (3) caracter oxidant.

2. În turnul de absorbție folosit în tehnologia obținerii H_2SO_4 se utilizează ca lichid absorbant pentru SO_3 (1) apa, (2) acidul sulfuric concentrat, (3) acidul sulfuric diluat.

3. În sinteza amoniacului creșterea presiunii are următorul efect: (1) deplasează echilibrul spre dreapta, (2) deplasează echilibrul spre stînga, (3) nu afectează viteza reacției directe și inverse.

4. În reacția $N_2 + O_2 + Q \rightleftarrows 2NO$, procentajul de oxid de azot în amestec crește dacă (1) crește presiunea, (2) descrește presiunea, (3) crește temperatura.

5. Concentrarea acidului azotic se face prin: (1) distilare simplă, (2) evaporare, (3) distilare extractivă în prezență de H_2SO_4.

Probleme

1. În ce cantitate de soluție de acid sulfuric, avînd concentrația 73,5%, trebuie dizolvate 100 g de SO_3 pentru a se obține o soluție de H_2SO_4 de concentrație 83,3%.

2. După prăjirea a 73,6 g calcopirită ($CuFeS_2$) în 400 l aer (în condiții normale de temperatură și presiune) s-au format Cu_2S, Fe_2O_3 și SO_2. Să se stabilească conținutul procentual al amestecului de gaze.

3. Într-un combinat chimic amoniacul se obține prin sinteză direct din elemente în proporție de 1 l N_2 la 3 l H_2, pe un catalizator pe bază de oxid de fer. La 500°C,

sub o presiune de 300 atm, după atingerea echilibrului procentul de amoniac din amestec (N_2, H_2, NH_3) este de 18% în volum. *a)* Ce volume de N_2, H_2 și NH_3 sînt conținute în 100 l amestec? *b)* Calculați volumele de azot și hidrogen care au reacționat pentru a forma amoniac. *c)* Care sînt volumele de N_2 și H_2 de la care s-a pornit, pentru obținerea a 100 l amestec? *d)* Ce volum de amoniac s-ar obține, dacă reacția ar fi totală? *e)* Care este randamentul reacției?

4. Se amestecă 30 l N_2 cu 90 l H_2 la presiunea de 800 atm și temperatura de 500°C în vederea obținerii NH_3. Randamentul reacției este 1/3. *a)* În aceste condiții de temperatură și presiune care este volumul de amoniac gazos obținut? *b)* Care sînt volumele de hidrogen și azot care nu au reacționat? *c)* Care este proporția de amoniac gazos la echilibru?

5. Azotatul de amoniu, folosit ca îngrășămînt, se poate obține prin neutralizarea unei soluții de HNO_3 50%, avînd densitatea de 1,32 kg/l cu o soluție de amoniac. Într-o primă fază a fabricației se obține o soluție de NH_4NO_3—95%. Care este masa soluției de NH_4NO_3 95% care se obține dintr-un volum de 5 m³ de soluție HNO_3?

5

REACȚII CU TRANSFER DE PROTONI

S-au analizat pînă acum o serie de reacții chimice care au ca rezultat formarea compușilor pe care-i studiază chimia. De asemenea în prima parte a manualului s-a arătat care sînt factorii care condiționează desfășurarea reacțiilor chimice și influența pe care aceștia o au asupra sistemului de reacție.

În cele ce urmează ne vom ocupa de studiul reacțiilor chimice urmărind și alte aspecte ale acestora, cu implicațiile lor, precum și utilizarea lor în practică.

— Ținînd seama de fenomenele ce au loc între reactanți, reacțiile pe care le vom studia sînt:

— reacții cu transfer de protoni;
— reacții cu transfer de electroni,
— reacții cu formare de precipitat,
— reacții cu formare de complecși.

Reacțiile cu transfer de protoni sînt reacțiile la care participă acizii, bazele și unele săruri.

5.1. Acizi și baze

Problema comportării acestor substanțe a fost studiată de numeroși cercetători. Primul care a dat o interpretare comportării acizilor și bazelor a fost S. Arrhenius (1887). Potrivit *teoriei lui Arrhenius*, acizii sînt acele substanțe care în soluție apoasă dau naștere la ioni H^+, iar bazele sînt substanțe care în soluție apoasă formează ioni HO^-, deci în soluție apoasă acizii disociază în anioni și ioni H^+, iar bazele disociază în cationi și ioni HO^-.

Acest fenomen s-a pus în evidență prin măsurarea conductibilității electrice a soluțiilor de acizi și baze și s-a demonstrat practic în capitolul *Elemente de electrochimie*, în clasa a IX-la.

În limitele teoriei lui Arrhenius HCl, în stare pură gazos, prin dizolvare în apă se disociază (mai corect: ionizează). Se poate scrie deci



$$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$$

Se știe însă că protonul nu există liber în soluție apoasă, el se alătură imediat unei molecule de apă, atras fiind de o pereche de electroni liberi ai oxigenului, formînd ionul hidroniu H_3O^+. Deci corect reacția de ionizare a HCl în apă se va scrie:



$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

Reacția de ionizare este o reacție de echilibru, așa cum s-a mai arătat; cu cît echilibrul este deplasat mai mult spre dreapta cu atît acidul este mai tare. În soluții diluate, acizii tari sînt practic total ionizați; reacția de mai sus are loc practic numai spre dreapta.

Acizii slabi sînt considerați acizi care sînt puțin ionizați. De exemplu, acidul acetic este un acid slab, deoarece este puțin ionizat în soluție apoasă. Reacția de ionizare în apă a acidului acetic este:



$$CH_3-COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3-COO^- + H_3O^+$$

Generalizînd se poate spune că toți acizii sînt substanțe care în apă pun în libertate ioni hidroniu.

Aplicînd această discuție la baze, se poate afirma că bazele ionizează astfel:



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + HO^-$$

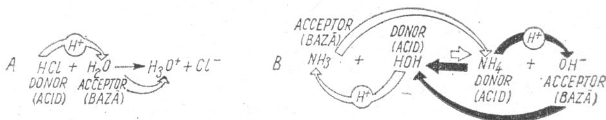
Bazele tari sînt total ionizate, iar bazele slabe sînt numai parțial ionizate.

S-au studiat o serie de compuși organici, în special aminele organice, și s-a remarcat proprietatea acestora de a albăstri soluția de turnesol, de a forma săruri cu acizii. Aceste substanțe se comportă ca și bazele, deși nu au în structura lor ionul HO^-.

Pe de altă parte s-a ridicat întrebarea dacă acizii cunoscuți sînt acizi numai cînd sînt în soluție apoasă? Iată cel puțin două probleme la care teoria lui Arrhenius nu putea da un răspuns. În 1923 J. Brönsted și T. Lowry elaborează o teorie mai generală, după care:

— acid este orice substanță capabilă să elibereze protoni,

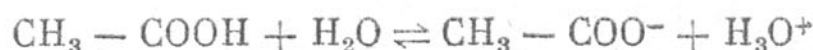
— bază este orice substanță capabilă să accepte protoni. Altfel spus, un acid este un donor de protoni, iar o bază este un acceptor de protoni. Se poate afirma că multe substanțe care nu erau considerate acizi sau baze în teoria lui Arrhenius, pot fi considerate acizi sau baze în teoria lui Brönsted. Să privim schemele de mai jos:



A. Acidul clorhidric cedează un proton unei molecule de apă, formînd astfel ionul hidroniu. În această reacție donorul este HCl, iar acceprorul este molecula de apă, H_2O, care aici are rol de bază.

B. Molecula de apă cedează un proton moleculei de NH_3 formînd ionul NH_4^+. Se poate spune că aici apa are rol de acid, iar NH_3 este o bază. Ionul NH_4^+ este un acid, deoarece, în reacția inversă el poate ceda un proton ionului HO^-; acesta la rîndul lui este o bază, deoarece acceptă protonul și formează molecula de apă.

În reacția:

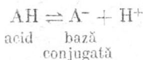


$$CH_3-COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3-COO^- + H_3O^+$$

acidul acetic este un donor de protoni, iar apa este un acceptor de protoni; în reacția inversă ionul H_3O^+ este un acid, iar ionul CH_3-COO^- (acetat) este o bază.

Generalizînd se poate spune că toate reacţiile care se petrec cu schimb de protoni sînt *reacţii protolitice*, iar teoria lui Brönsted se cunoaşte sub numele de *teoria protolitică* a acizilor şi bazelor.

Dacă am scrie schematic o reacţie protolitică:



se observă că fiecărui acid AH îi corespunde o *bază conjugată* A^-; şi fiecărei baze A^- îi corespunde un *acid conjugat* AH. Aceste perechi de acid-bază diferă în compoziţie doar printr-un proton şi se numesc perechi *acid-bază conjugată*.

În limitele acestei teorii *acizii tari* cedează cu uşurinţă protoni, iar *bazele tari* au mare afinitate pentru proton. De exemplu, în reacţia:



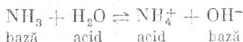
HCl este un acid tare, fiindcă cedează uşor protonii; baza sa conjugată Cl^- manifestă de aceea o atracţie slabă pentru proton şi o tendinţă redusă de a scoate protonul din ionul H_3O^+.

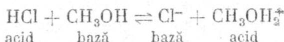
În reacţia de ionizare a acidului acetic:

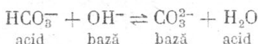


baza conjugată — ionul acetat — are o tendinţă mai pronunţată de a scoate H^+ din ionul H_3O^+, acidul acetic este deci un acid slab.

Se observă că în limitele acestei teorii orice substanţă capabilă să participe la o reacţie protolitică poate fi definită ca acid sau ca bază: De exemplu:





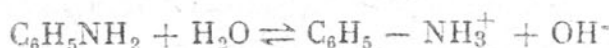


Teme. *1)* Precizaţi, care dintre reactanţi şi produşi este acid şi care este bază, în reacţiile următoare:







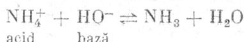


2) Dintre următorii compuşi care sînt acizii şi care sînt bazele lor conjugate: H_2SO_4, H_2O, NH_4^+, NH_3, HPO_4^{2-}.

Tipuri de acizi Brönsted

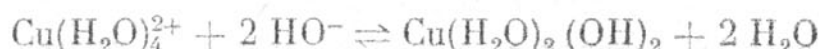
S-a precizat faptul că *unele molecule* pot fi considerate ca acizi Brönsted. Discuţia se poate însă extinde şi la ionii care pot funcţiona ca acizi, astfel:

— *Ionii pozitivi* care conțin hidrogen, ca de exemplu H_3O^+ și NH_4^+, pot funcționa și ca acizi Brönsted.



$$\underset{\text{acid}}{NH_4^+} + \underset{\text{bază}}{HO^-} \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$$

— *Ionii metalelor* a căror hidroxizi sînt insolubili pot funcționa ca acizi, deoarece acești ioni sînt hidratați în soluție apoasă.



$$Cu(H_2O)_4^{2+} + 2\ HO^- \rightleftharpoons Cu(H_2O)_2\,(OH)_2 + 2\ H_2O$$

În această reacție doi protoni de la moleculele de apă de hidratare au fost acceptați de ionul HO^-, rezultînd două molecule de apă și hidroxidul insolubil.

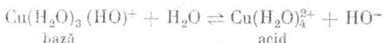
— *Ionii negativi* conținînd hidrogen pot funcționa ca acizi:



$$\underset{\text{acid}}{HCO_3^-} + \underset{\text{bază}}{HO^-} \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_2O$$

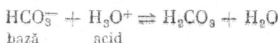
Tipuri de baze Brönsted

— *Ionii pozitivi* conținînd grupe HO^- pot funcționa ca baze. De exemplu ionii hidratați pot să accepte un proton



$$\underset{\text{bază}}{Cu(H_2O)_3\,(HO)^+} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{acid}}{Cu(H_2O)_4^{2+}} + HO^-$$

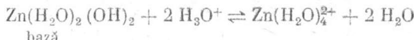
Ionii negativi ca OH^-, Cl^-, CO_3^{2-}, HCO_3^- sînt baze Brönsted, astfel:



$$\underset{\text{bază}}{HCO_3^-} + \underset{\text{acid}}{H_3O^+} \rightleftharpoons H_2CO_3 + H_2O$$

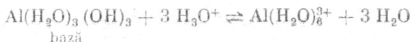
Substanțe amfotere.

Substanțe ca HCO_3^-, precum și molecula de apă care pot să funcționeze atît ca donori cît și ca acceptori de protoni se numesc *amfotere* sau *amfoliți*. Un caz particular al substanțelor amfotere este cel al hidoxizilor insolubili ai unor metale. Hidroxizi insolubili, în prezența unui acid tare, dau reacția:



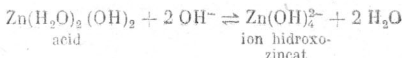
$$\underset{\text{bază}}{Zn(H_2O)_2\,(OH)_2} + 2\ H_3O^+ \rightleftharpoons Zn(H_2O)_4^{2+} + 2\ H_2O$$

Se observă că în soluție s-a format ionul hidratat. Același fenomen se petrece și în reacția următoare:

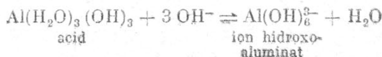


$$\underset{\text{bază}}{Al(H_2O)_3\,(OH)_3} + 3\ H_3O^+ \rightleftharpoons Al(H_2O)_6^{3+} + 3\ H_2O$$

Pe de altă parte, în prezența unei baze tari, acești hidroxizi se vor comporta ca donori de protoni, formînd în soluție ioni negativi:



$$\underset{\text{acid}}{Zn(H_2O)_2\,(OH)_2} + 2\ OH^- \rightleftharpoons \underset{\text{ion hidroxozincat}}{Zn(OH)_4^{2-}} + 2\ H_2O$$

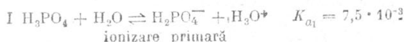


$$\underset{\text{acid}}{Al(H_2O)_3\,(OH)_3} + 3\ OH^- \rightleftharpoons \underset{\text{ion hidroxoaluminat}}{Al(OH)_6^{3-}} + H_2O$$

Acizi poliprotici

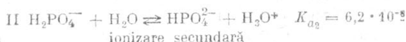
Acizii *poliprotici* sînt substanțe ca H_2S; H_2CO_3; H_3PO_4, deoarece ei pot să furnizeze în procesul de ionizare mai mult de un proton. Pentru fiecare treaptă de ionizare se determină constanta de aciditate, aceasta scăzînd mult în valoare pe măsură ce avansează ionizarea.

Pentru H_3PO_4 valorile constantelor de ionizare sînt:



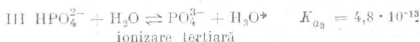
I $H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_3O^+$ $K_{a_1} = 7,5 \cdot 10^{-3}$

ionizare primară



II $H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O^+$ $K_{a_2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$

ionizare secundară



III $HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H_3O^+$ $K_{a_3} = 4,8 \cdot 10^{-13}$

ionizare terțiară

Tratînd acidul fosforic cu cantități stoechiometrice de hidroxid de sodiu se obțin sărurile:

NaH_2PO_4 — fosfat primar (diacid) de sodiu sau dihidrogenofosfat de sodiu.

Na_2HPO_4 — fosfat secundar (monoacid) de sodiu sau monohidrogenofosfat de sodiu

Na_3PO_4 — fosfat terțiar (neutru) de sodiu.

5.2. Calcularea concentrației ionilor de hidrogen și *p*H-ul soluțiilor de acizi și baze

La capitolul *Echilibrul chimic* s-a studiat comportarea acizilor și bazelor în soluție apoasă, definindu-se constantele de aciditate, precum și noțiunea de *p*H. Așa cum s-a arătat, aceste mărimi dau indicații asupra tăriei unui acid sau a unei baze.

Cunoașterea concentrației ionilor de hidrogen în soluție la un moment dat este o problemă deosebit de importantă, mai ales în practica analizelor de laborator, în controlul calității produselor. Stabilirea concentrației acidului sau a bazei, adică a *p*H-ului unei soluții este determinantă pentru alegerea unei metode de analiză, sau a unei metode de sinteză chimică. *p*H-ul unei soluții se poate determina ușor dacă se cunoaște concentrația acidului sau bazei cu care se lucrează.

Se știe că într-o soluție acidă:

$$[H^+] > 1 \cdot 10^{-7} > [HO^-],$$

într-o soluție bazică:

$$[H^+] < 1 \cdot 10^{-7} < [HO^-],$$

iar într-o soluție neutră:

$$[H^+] = [HO^-] = 10^{-7}$$

De aici se poate deduce:

$$[H^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{[HO^-]} \text{ și } [HO^-] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{[H^+]}$$

În cazul soluțiilor de acizi tari total ionizați, $[H^+]$ este egală cu concentrația normală a acidului. De exemplu, într-o soluție 1 N de HCl $[H^+] = 1$; într-o soluție de HCl 0,1 N $[H^+] = 0,1$. Se dau mai jos valorile $[H^+]$ în soluții acide și bazice calculate cu relația de mai sus.

Tabel 5.1

Concentrația acidului (în echiv. gram/litru)	1	0,1	0,01	0,001
$[H^+]$	$1 \cdot 10^0$	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$
*p*H	0	1	2	3
Concentrația bazei (în echiv. gram/litru)	1	0,1	0,01	0,001
$[H^+]$	$1 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-11}$
*p*H	14	13	12	11

În cazul acizilor slabi valoarea $[H^+]$ și a *p*H-ului se află ținînd seama de faptul că acidul este puțin ionizat și că cea mai mare parte a acidului se găsește sub formă moleculară (neionizat). Considerînd cazul general al unui acid slab HA și folosind expresia lui K_a se poate scrie:



$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+$$

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$$

notînd cu *c* concentrația acidului, rezultă relația:

$$[HA] = c - [H^+]$$

unde [HA] este concentrația acidului rămas neionizat la echilibru.

Ținînd seama că $[A^-] = [H^+]$ rezultă:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{c - [H^+]}$$

de unde

$$[H^+]^2 + K_a[H^+] - K_a c = 0$$

sau rezolvînd această ecuație în raport cu $[H^+]$ se obține:

$$[H^+] = -\frac{K_a}{2} + \sqrt{\frac{K_a^2}{4} + K_a \cdot c}$$

Pentru acizi foarte slabi, cînd $[H^+]$ este mai mică decît 5% din *c*, se poate considera

$$c - [H^+] \cong c$$

și relația devine:

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c}$$

Astfel, într-o soluție 0,1 M de acid acetic, $[H^+]$ și pH-ul se vor calcula astfel:



$$CH_3{-}COOH \rightleftharpoons CH_3{-}COO^- + H^+$$

$$K_a = \frac{[CH_3-COO^-][H^+]}{[CH_3-COOH]} = 2\cdot10^{-5}$$

admițînd că $[CH_3{-}COOH] \cong$ cu concentrația inițială adică cu 0,1 M

$$[CH_3{-}COO^-][H^+] = 0{,}1\cdot2\cdot10^{-5}$$

și fiindcă:

$$[CH_3{-}COO^-] = [H^+]$$

$$[H^+]^2 = 0{,}1\cdot2\cdot10^{-5}$$

se poate calcula:

$$[H^+] = \sqrt{K_a\cdot c} = \sqrt{2\cdot10^{-5}\cdot0{,}1} = 1{,}3\cdot10^{-3};\ pH = 2{,}88$$

În mod analog pentru bazele slabe se obține relația:

$$[HO^-] = -\frac{K_b}{2} + \sqrt{\frac{K_b^2}{4} + K_b\cdot c}$$

dacă baza este foarte slabă se pot neglija termenii

$$\frac{K_b^2}{4}\ \text{și}\ \frac{K_b}{2},$$

iar relația devine:

$$[HO^-] = \sqrt{K_b\cdot c}$$

Exemplu. Pentru o soluție apoasă de NH_3, $K_b = 1{,}8\cdot10^{-5}$

$$c = 10^{-1}\cdot[HO^-] = \sqrt{1{,}8\cdot10^{-5}\cdot10^{-1}} = 1{,}34\cdot10^{-3}$$

$$pOH = 2{,}87 \qquad pH = 14 - 2{,}87 = 11{,}13$$

Tabel 5.2

pH-ul *cîtorva soluții 0,1 N*

Soluție	*pH*
HCl	1,0
$H_3C{-}COOH$	2,9
H_3BO_3	5,1
$NaHCO_3$	8,4
NH_4OH	11,1
Na_2CO_3	11,3
$NaOH$	13,0

Teme *1)* Avînd în vedere datele din tabelul 5.3 precizați ordinea în care variază tăria acizilor.

Tabel 5.3

Acid	HA	K_a	Acid	HA	K_a
percloric	$HClO_4$	10^8	sulfuros	H_2SO_3	$1 \cdot 10^{-7}$
permanganic	$HMnO_4$	10^8	cianhidric	HCN	$5 \cdot 10^{-10}$
cloracetic	CCl_3COOH	$2 \cdot 10^{-1}$			
malonic	$HOOC-CH_2-COOH$	$1,5 \cdot 10^{-3}$			

2) Studiați datele din tabelul 5.4 și precizați care este ordinea în care variază tăria bazelor.

Tabel 5.4

Bază	B	BH^+	K_b
anilină	$C_6H_5NH_2$	$C_6H_5-NH_3^+$	$4 \cdot 10^{-10}$
piridină	C_5H_5N	$C_5H_5-N^+H$	$2 \cdot 10^{-9}$
amoniac	NH_3	NH_4^+	$1,8 \cdot 10^{-5}$
dimetil-amină	$(CH_3)_2NH$	$(CH_3)_2NH_2^+$	$5 \cdot 10^{-4}$

3) Avînd în vedere datele din tabelul 5.5
— scrieți expresiile pentru Ka_1, Ka_2, Ka_3,
— precizați care dintre acizi sînt tari și care sînt bazele lor conjugate.

Tabel 5.5

Acid	HA	A^-	Ka
acid sulfuric	H_2SO_4	HSO_4^-	—
	HSO_4^-	SO_4^{2-}	$1 \cdot 10^{-2}$
acid sulfuros	H_2SO_3	HSO_3^-	$1,5 \cdot 10^{-2}$
	HSO_3^-	SO_3^{2-}	$1 \cdot 10^{-7}$
acid ortofosforic	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	$7 \cdot 10^{-3}$
	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	$6 \cdot 10^{-8}$
	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	$2 \cdot 10^{-13}$
acid carbonic	H_2CO_3	HCO_3^-	$4 \cdot 10^{-7}$
	HCO_3^-	CO_3^{2-}	$6 \cdot 10^{-11}$

5.3. Indicatori

Pentru a cunoaște pH-ul unei substanțe, precum și pentru a marca punctul la care are loc neutralizarea în reacția dintre un acid și o bază, este nevoie de substanțe numite indicatori.

Indicatorii sînt substanțe organice, cu molecule mari, foarte puțin ionizate în apă. Aceste substanțe au proprietatea de a-și schimba culoarea la un anumit pH al soluției.

Tabel 5.6

Indicator	Culoare la început	Culoare la sfîrșit	pH-ul în care se schimbă culoarea (domeniu de pH)
albastru de timol	roșu	galben	1,2— 2,8
metiloranj	roșu	galben	3,1— 4,4
roșu de metil	roșu	galben	4,4— 6,2
albastru de bromtimol	galben	albastru	6,0— 7,6
fenolftaleină	incolor	roșu carmin	8,2—10
galben de alizarină	galben	violet	10,1—12,1

Acțiunea unui indicator se poate explica de fapt prin culoarea formei neionizate, diferită de culoarea formei ionizate. De exemplu, fenolftaleina neionizată este incoloră, în timp ce în formă ionizată este colorată în roșu. Indicatorii își schimbă culoarea în funcție de pH-ul mediului de reacție.

Un indicator acid se poate reprezenta schematic astfel: HIn, unde In este simbolul pentru un radical organic. În soluție apoasă un indicator acid ionizează după următoarea schemă:



$$HIn + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In^-$$

Dacă la soluția unui indicator se adaugă cantități mici de acid se produce o deplasare a echilibrului spre stînga, scade concentrația ionului In^- și crește concentrația moleculelor neionizate HIn; astfel în soluție acidă va predomina culoarea moleculelor neionizate (culoarea de pH acid). Constanta de ionizare pentru un indicator acid este dată de relația:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]}$$

de unde se poate deduce:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HIn]}{[In^-]}$$

Această relație este necesară pentru a se ști care este viteza de transformare a celor două forme ale indicatorului în funcție de $[H_3O^+]$ din soluție.

$$\text{Cînd } [H\,In] = [In^-],$$

$$[H_3O^+] = K_a$$

În acest punct ambele forme colorate sînt prezente în egală măsură și ochiul poate percepe culoarea rezultată din combinarea culorilor celor două forme.

Experiență. Se ia o eprubetă cu acid clorhidric 0,01 N și se adaugă 2 picături de metiloranj. Se adaugă apoi treptat, cu picătura, o soluție 0,01 N de NaOH. Se observă schimbarea de culoare de la roșu la portocaliu și apoi la galben.

Astfel metiloranjul este de culoare roșie la pH = 3,1 și de culoare galbenă la pH = 4,4. Culoarea intermediară va fi portocalie. Aceasta este de fapt domeniul de pH al indicatorului.

Raționamentul se poate extinde la indicatorii bazici.

Deoarece indicatorii sînt substanțe organice — acizi slabi sau baze slabe — și deci ionizate slab, ei se adaugă în cantități mici, pentru a nu modifica pH-ul soluției. După domeniul de pH al indicatorului se pot stabili condițiile de utilizare ale acestora.

Teme. *1)* Scrieți reacția de ionizare a unui indicator bazic.

2) Ținînd seama de indicațiile date de tabelul 5.6 precizați care este culoarea indicatorului pentru domeniul său de pH.

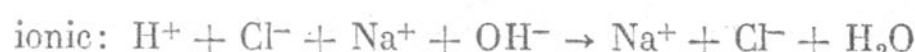
3) Se iau 3—4 eprubete cu acid clorhidric 0,01 N. Se adaugă cîteva picături din diferiți indicatori și apoi se adaugă NaOH 0,01 N, în picătură. Relatați ce observați.

5.4. Procesul de neutralizare

Termenul de *reacție de neutralizare* este atribuit de obicei reacției dintre un acid și o bază. Această reacție reprezintă de fapt un caz particular al reacțiilor protolitice. Cînd reacționează soluții apoase de acizi tari cu soluții apoase de baze tari se combină ionii hidroniu și ionii hidroxid pentru a forma apa. În același timp se formează și o sare:



$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$



ionic: $H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \rightarrow Na^+ + Cl^- + H_2O$



sau: $H_3O^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \rightarrow Na^+ + Cl^- + 2H_2O$

Deoarece ionii de sodiu și de clor sînt prezenți, ca atare, și în sarea care se formează, în esență reacția aceasta se poate scrie:



$$H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2H_2O$$

Acest proces este un proces de neutralizare.

Dacă la o cantitate de acid tare se adaugă exact cantitatea de bază tare necesară neutralizării totale a acidului, caracterul mediului la neutralizare este neutru avînd un $p\text{H} = 7$. Acest fenomen se poate pune în evidență cu ajutorul indicatorilor.

Cunoașterea proceselor ce au loc la neutralizarea acizilor cu bazele are importanță deosebită mai ales în analiza chimică. La baza multor metode de analiză stau reacțiile de neutralizare. Pentru studierea acestei reacții se poate urmări variația $[H^+]$ în decursul procesului. Se va exemplifica reacția de neutralizare a unei soluții apoase de acid tare (H_2SO_4, HCl) cu o soluție apoasă de bază tare (NaOH, KOH) de concentrație 0,1 N.

Acidul fiind tare, va fi total ionizat, deci concentrația în ioni hidrogen va fi egală cu concentrația acidului:

$$[H^+] = 10^{-1}, \text{ iar } p\text{H} = 1.$$

Dacă se neutralizează 50% din această soluție cu o bază tare, $[H^+]$ se va reduce la:

$$[H^+] = \frac{50}{100} \cdot 10^{-1} = 0{,}5 \cdot 10^{-1};\ p\text{H} = 1{,}30$$

Dacă se neutralizează 90% din acid cu baza:

$$[H^+] = \frac{10}{100} \cdot 10^{-1} = 10^{-2}; \ pH = 2$$

Dacă s-a neutralizat 99% din acid, $[H^+]$ va fi:

$$[H^+] = \frac{1}{100} \cdot 10^{-1} = 10^{-3}; \ pH = 3$$

Dacă s-a neutralizat 99,9% din cantitatea inițială de acid:

$$[H^+] = \frac{1}{1000} \cdot 10^{-1} = 10^{-4}; \ pH = 4$$

La neutralizarea completă a acidului:

$$[H^+] = 10^{-7}; \ pH = 7$$

Dacă se continuă adăugarea de bază în exces de 0,1%,

$$[HO^-] = \frac{1}{1000} \cdot 10^{-1} = 10^{-4}; \ [H^+] = 10^{-10} \text{ și } pH = 10$$

Pentru un exces de bază de 1%:

$$[HO^-] = \frac{1}{100} \cdot 10^{-1} = 10^{-3}; \ [H^+] = 10^{-11} \text{ și } pH = 11$$

Pentru un exces de bază de 10%:

$$[HO^-] = \frac{1}{10} \cdot 10^{-1} = 10^{-2}; \ [H^+] = 10^{-12} \text{ și } pH = 12$$

Trecînd într-un tabel aceste date privind neutralizarea unui acid tare de concentrație 0,1 N cu o bază tare de concentrație 0,1 N se obține:

Tabel 5.7

acid neutraliz. %	$[H^+]$	pH
0,0	10^{-1}	1
90,0	10^{-2}	2
99,0	10^{-3}	3
99,9	10^{-4}	4
100,0	10^{-7}	7
Exces de bază		
0,1	10^{-10}	10
1,0	10^{-11}	11
10,0	10^{-12}	12

Aceste date se pot înscrie într-un grafic, unde pe ordonată se trec valorile pH-ului, iar pe abscisă cantitățile de acid și bază utilizate. Unind diferite puncte figurate se obține *curba de neutralizare* (fig. 5.1). Curbele de neutralizare servesc pentru determinarea punctului în care neutralizarea are loc complet. Acest punct este numit *punct de echivalență* și servește în determi-

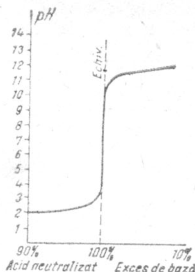


Fig. 5.1. Curba de neutralizare a unui acid tare cu o bază tare.

narea cantitativă a acizilor și bazelor. Punctul de echivalență se sesizează cu ajutorul indicatorilor.

Temă. Calculați $[H^+]$ și pH-ul în cazul neutralizării unei baze tari 0,1 N cu un acid tare 0,1 N.
Alcătuiți tabelul de date necesare și trasați curba de neutralizare.

5.5. Hidroliza sărurilor

Se cunoaște că sărurile se pot clasifica în funcție de tăria acizilor și bazelor de la care provin, astfel:

1. Săruri provenite de la acizi tari și baze tari:



$$NaCl,\ KCl,\ NaNO_3;$$

2. Săruri provenite de la acizi tari și baze slabe:



$$NH_4Cl,\ (NH_4)_2SO_4;$$

3. Săruri provenite de la acizi slabi și baze tari:



$$CH_3-COONa,\ Na_2CO_3;$$

4. Săruri provenite de la acizi slabi și baze slabe:



$$(NH_4)_2CO_3,\ CH_3-COONH_4.$$

S-a precizat mai înainte că reacția de neutralizare este un caz particular al reacțiilor protolitice și schematic acest proces se poate scrie:



$$\underset{\text{acid}}{HA} + \underset{\text{bază}}{B} \rightleftharpoons \underset{\text{bază}}{A^-} + \underset{\text{acid}}{BH^+}$$

Dacă reacția de neutralizare are loc într-un solvent oarecare, EH, moleculele sau ionii participanți pot reacționa și cu solventul, astfel:



$$BH^+ + EH \rightleftharpoons EH_2^+ + B \qquad (1)$$



$$A^- + EH \rightleftharpoons HA + E^- \qquad (2)$$

Se consideră că a avut loc neutralizarea dacă reacțiile (1) și (2) sînt anihilate. Pentru ca acest fenomen să aibă loc trebuie ca baza B să fie mai tare decît baza EH și în același timp decît baza A^-. Se poate scrie deci condiția de neutralizare a unui acid cu o bază:



$$EH < B > A^-$$

În mod analog, condiția la neutralizarea unei baze cu un acid HA este:



$$BH^+ < HA > EH$$

Dacă aceste condiții nu sînt îndeplinite, acidul sau baza reacționează cu solventul, are loc fenomenul de *solvoliză*. În cazul în care solventul este apa, are loc *reacția de hidroliză*.

Experiență. Se iau trei eprubete cu următoarele soluții apoase de săruri: 1. NaCl, 2. NH_4Cl, 3. $CH_3—COONa$ și în fiecare se adaugă două picături de metiloranj ca indicator.

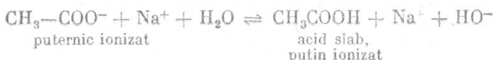
Se observă că în prima eprubetă culoarea indicatorului rămîne portocalie, ceea ce indică o reacție neutră a soluției apoase. În eprubeta a doua indicatorul are culoare roșie, ceea ce indică o reacție acidă a soluției. În eprubeta a treia indicatorul prezintă o culoare galbenă, caracteristică unei reacții bazice.

Să examinăm cazul dizolvării în apă a unei sări provenite de la o bază tare și un acid slab, de exemplu: $CH_3—COONa$. După cum s-a observat din experiența efectuată, reacția soluției apoase a acestei sări este bazică. La dizolvarea în apă are loc reacția de hidroliză:



$$CH_3{-}COONa + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + NaOH$$

ionic:



$$\underset{\text{puternic ionizat}}{CH_3{-}COO^-} + Na^+ + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{acid slab, puțin ionizat}}{CH_3COOH} + Na^+ + HO^-$$

— Ionul Na^+ nu reacționează cu apa, fiind un acid Brönsted foarte slab și rămîne ca atare în soluție.
— Ionul acetat, $CH_3—COO^-$, este baza conjugată a unui acid slab și va manifesta deci atracție pentru protonul apei. În soluție va apărea în acest caz un plus de ioni HO^-, care vor imprima caracter bazic acesteia.

Deoarece ionul acetat este cel care reacționează cu apa, se poate scrie reacția de hidroliză astfel:



$$CH_3{-}COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3{-}COOH + HO^-$$

Sau generalizînd pentru o sare de tip BA din această categorie:



$$A^- + H{-}OH \rightleftharpoons HA + HO^-$$

fiind o reacție de echilibru, se aplică legea acțiunii maselor și se ajunge la relația:

$$K = \frac{[HA][HO^-]}{[A^-][H_2O]}$$

Considerînd $[H_2O] =$ const. și înglobînd în K se obține:

$$K_h = \frac{[HA][HO^-]}{[A^-]} \qquad (1)$$

K_h = constantă de hidroliză.
Dacă se înlocuiește valoarea $[HO^-]$ din relația (1) cu valoarea obținută din relația:

$$K_{H_2O} = [H_3O^+][HO^-], \text{ adică } [HO^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H_3O^+]}$$

se ajunge la relația:

$$K_h = \frac{[HA]\cdot K_{H_2O}}{[A^-][H_3O^+]} \qquad (2)$$

ținînd seama că:

$$\frac{[HA]}{[A^-][H_3O^+]} = \frac{1}{K_a} \qquad (3)$$

se poate scrie:

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_a} \qquad (4)$$

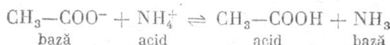
Această relaţie arată că hidroliza unei sări provenită de la un acid slab şi o bază tare va fi cu atît mai pronunţată, cu cît acidul va fi mai slab.

Temă. Stabiliţi, printr-un raţionament analog, că în cazul dizolvării în apă a unei sări provenite din neutralizarea unui acid tare cu o bază slabă expresia K_h este:

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_b}$$

Sărurile provenite de la acizi slabi şi baze slabe, la dizolvare în apă, formează soluţii neutre, slab acide sau slab bazice, în funcţie de valoarea lui K_a sau K_b.

De exemplu, $CH_3{-}COONH_4$ prin dizolvare în apă formează o soluţie cu caracter neutru.



$$\underset{\text{bază}}{CH_3{-}COO^-} + \underset{\text{acid}}{NH_4^+} \rightleftharpoons \underset{\text{acid}}{CH_3{-}COOH} + \underset{\text{bază}}{NH_3}$$

deoarece $K_a = 1{,}85 \cdot 10^{-5}$ $\quad K_b = 1{,}85 \cdot 10^{-5}$

5.6. Soluţii tampon

Soluţiile tampon sînt amestecuri de acizi şi bazele lor conjugate, în anumite proporţii. Aceste soluţii au proprietatea de a-şi modifica foarte puţin pH-ul la adăugarea de cantităţi mici de acid sau bază. Acţiunea tampon este determinată de faptul că soluţia conţine un acid şi o bază aparţinînd aceleiaşi perechi şi care pot neutraliza baza, respectiv acidul adăugat.

Exemplu: amestec de NH_4Cl şi NH_3; în amestec există ionii NH_4^+ şi Cl^-, precum şi molecule de NH_3. Ionul Cl^- este o bază foarte slabă şi deci se poate considera că în soluţie $[NH_4^+] = [NH_3]$

Dacă se adaugă soluţiei puţin HCl, atunci:



$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$



$$H_3O^+ + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2O$$

deci acidul H_3O^+ este neutralizat de NH_3, cu formare de NH_4Cl. Dacă se adaugă NaOH, atunci:



$$NaOH \rightarrow Na^+ + HO^-$$



$$NH_4^+ + HO^- \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$$

baza HO^- este neutralizată de NH_4^+, rezultat din ionizarea NH_4Cl.

Temă. Stabiliţi comportarea unei soluţii de aminoacid ($NH_2{-}CH_2{-}COOH$) în mediu acid şi în mediu bazic, ştiind că acesta are proprietăţile unei soluţii tampon.

5.7. Aplicații ale reacțiilor cu schimb de protoni în analiza chimică

Partea din chimie care are drept obiect de studiu determinarea compoziției substanțelor, precum și stabilirea metodelor ce trebuie utilizate în acest scop este *chimia analitică*.

Stabilirea naturii componenților unei substanțe sau a unui amestec de substanțe, constituie obiectul *analizei calitative*.

Determinarea raporturilor cantitative dintre părțile componente aflate prin analiză calitativă formează obiectul *analizei cantitative*.

În studiul unei substanțe analiza calitativă precede întotdeauna analiza cantitativă.

Analiza chimică este mijlocul prin care în industrie se asigură controlul produselor. Metodele de analiză dau indicații asupra calității materiilor prime. Cu ajutorul lor se controlează procesul tehnologic și produsele finite. La baza metodelor de analiză stau reacțiile chimice.

Substanțele care se utilizează la determinarea conținutului în elemente ale compușilor ce se analizează se numesc *reactivi chimici*.

Pentru a realiza analiza chimică a unei substanțe este necesar ca ea să reacționeze chimic cu reactivii folosiți, cu formarea unor produși finiți stabili.

Reactivii chimici pot fi acizi, baze, săruri și compuși organici și se pot utiliza în stare solidă, în soluție apoasă sau în alți solvenți. În anexa 1 sînt prezentați cei mai cunoscuți reactivi.

Reactivii chimici pot fi:

— reactivi de grupă care reacționează cu o grupă de ioni (de exemplu, HCl, H_2S);

— reactivi selectivi care dau reacții cu un număr restrîns de ioni (H_2SO_4 este reactiv selectiv pentru ionii Pb^{2+} și Ba^{2+});

— reactivi specifici care dau reacții numai cu un anumit ion (de exemplu, dimetilglioxima precipită în soluție amoniacală numai ionii Ni^{2+}).

Reacțiile pe care le pot da ionii elementelor cu reactivii chimici stau la baza metodelor de analiză. Există metode de analiză *calitativă* a ionilor și metode de analiză *cantitativă* a acestora.

În continuare se vor studia metodele de determinare calitativă sau cantitativă a unor ioni, aplicîndu-se în cea mai mare măsură cunoștințele acumulate în capitolele precedente.

5.7.1. Analiza volumetrică

Principiul care stă la baza metodelor de analiză volumetrică este de a determina conținutul unui anumit component al substanței de analizat, prin măsurarea exactă a volumului de reactiv, de concentrație cunoscută, care reacționează cantitativ cu componentul căutat.

Reacțiile utilizate în metodele volumetrice sînt reacții de: neutralizare (cu schimb de protoni), de oxido-reducere (cu transfer de electroni), de precipitare și cu formare de complecși.

Pentru ca o reacție să se poată utiliza în analiza volumetrică, trebuie să îndeplinească o serie de condiții:

— să se poată exprima printr-o ecuație chimică;

— să se petreacă cu o viteză mare, pentru ca determinarea să fie rapidă,

— sfîrșitul reacției să se poată sesiza ușor prin schimbarea uneia dintre proprietățile fizice sau chimice ale soluției de analizat.

Date fiind aceste condiții, se înțelege că numai o parte din reacțiile chimice cunoscute se pot utiliza în volumetrie.

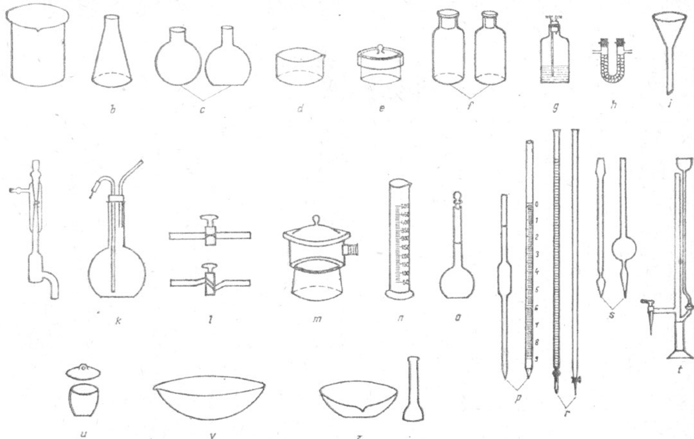


Fig. 5.2. Aparatura de sticlă şi de porțelan utilizată in laborator:
a — *pahar cilindric;* b — *pahar conic;*c — *balon cu fund rotund și plat;* d — *cristalizor;* e — *fiolă de cintărire;* f — *sticlă și flacon de reactivi;* g — *flacon spălător;* h — *tub de uscare;* i — *pîlnie de sticlă;* j — *trompă de apă pentru vid;* k — *stropitor;* l — *robinet de sticlă;* m — *exsicator;* n — *cilindru gradat;* o — *balon cotat;* p — *pipete gradate;* r — *biurete (cu cauciuc și robinet);* s — *micropipete;* t — *microbiuretă;* u — *creuzet de porțelan;* v — *capsulă de porțelan;* z — *mojar cu pistil.*

Deoarece analiza volumetrică urmărește determinarea substanțelor în amestec prin măsurarea exactă a volumelor de soluții utilizate, o problemă importantă este aceea a aparaturii necesare în determinările cantitative de acest gen.

Vasele utilizate în analiza volumetrică sînt confecționate din sticlă cu o rezistență mare la acțiunea agenților chimici, stabilă la variații de temperatură. Vasele sînt calibrate la anumite temperaturi, ce se află înscrise pe ele (de obicei 20°C). Dintre acestea amintim:

— baloanele cotate (fig. 5.2. *o*) care se folosesc pentru pregătirea soluțiilor de concentrație cunoscută;

— cilindri gradați (fig. 5.2. *n*) utilizați în măsurarea aproximativă a volumului de soluție;

— pipetele (fig. 5.2. *p*) pentru a măsura cantități mici de soluție;

— biuretele (fig. 5.2. *r*) sînt vase cu care se măsoară volumul de soluție în timpul titrării. Ele pot fi cu robinet și cu cauciuc cu clemă. La citirea volumului de soluție

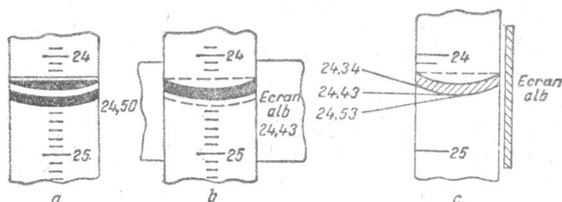


Fig. 5.3. Meniscul lichidului în biuretă:
a — *fără ecran, citire greșită: 24,50 ml;* b — *cu ecran alb în spatele biuretei, citire corectă: 24,43 ml;* c — *Citire la biuretă la diferite poziții ale ochiului. Citire corectă: 24,43 ml; citire greșită: 24,34 ml și 24,53 ml.*

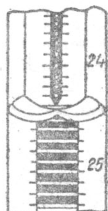


Fig. 5.4. Meniscul lichidului într-o biuretă cu bandă albastră. Citire corectă: 24,43 ml.

în biuretă, pentru a înlătura eroarea de paralaxă, ochiul observatorului trebuie să fie pe orizontala tangentă la menisc (fig. 5.3, *c*). Pentru o citire corectă se poate folosi un carton alb, așezat în spatele biuretei (fig. 5.3. *b*). O citire mai corectă se realizează la biuretele cu dungă albastră, unde se observă o gîtuitură într-un punct de la suprafața lichidului (fig. 5.4).

În analiza volumetrică se folosesc *soluțiile titrate*, adică soluțiile de o concentrație cunoscută.

Se numește *titrul unei soluții* conținutul în substanță dată exprimat în grame la un mililitru de soluție. Se notează cu *T*.

În analiza volumetrică se folosesc soluții normale (decinormale, centinormale etc.) adică soluții pentru care concentrația se exprimă în echivalenți-gram la litru de soluție. Este posibil ca în baloanele cotate să se poată prepara soluții de normalitate exactă prin cîntărirea la balanța analitică a unei cantități exact necesare de substanță pentru obținerea soluției. Substanțele folosite în acest scop se numesc *substanțe etalon* sau *standard* și trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

— să fie foarte pure;

— să aibă o formulă bine definită,

— să fie stabile în condiții de lucru (să nu absoarbă apă, să nu se carbonateze, să nu piardă apă),

— să fie stabile în solventul în care se face soluția,

— să aibă echivalenți-gram mari, pentru ca eroarea la cîntărire să fie cît mai mică. Exemple de substanțe etalon: $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$,; $K_2Cr_2O_7$; Na_2SO_4; $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ — sarea Mohr,; KCl; KIO_3;etc.

Obținerea unei soluții de titru cunoscut pentru determinarea titrului altei soluții se realizează pe două căi:

1) Se cîntărește la balanța analitică o anumită cantitate de substanță etalon, se dizolvă în balon cotat și se aduce la semn.

2) Se cîntărește o cantitate de substanță etalon la balanța analitică, se dizolvă în apă în pahar conic și se adaugă cu o biuretă (se titrează) soluția a cărei concentrație vrem s-o determinăm. Pentru stabilirea corectă a cantității de substanță necesară preparării este absolut necesar să se cunoască ecuația reacției chimice ce stă la baza metodei volumetrice, deoarece numai așa se poate calcula echivalentul-gram al substanței cu care se va prepara soluția de normalitate dorită.

De exemplu, în reacțiile de *neutralizare*, reacții cu schimb de protoni, un echivalent-gram se definește ca fiind cantitatea de substanță care reacționează cu un echivalent-gram de protoni (un ion-gram de hidrogen) în reacția respectivă.

În reacția $H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$, echivalentul-gram pentru H_3PO_4 este egal cu molecula-gram, fiindcă la această reacție H_3PO_4 participă numai cu un proton.

În reacția $H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O$ echivalentul-gram pentru H_3PO_4 este egal cu jumătate din molecula-gram, acidul participînd la reacția de neutralizare cu 2 protoni.

În concluzie este absolut necesar să se cunoască reacția care stă la baza determinării volumetrice, deoarece, în caz contrar, o calculare greșită a echivalentului ar duce la erori mari în analiză. Numărul de substanțe etalon fiind redus, în laboratorul de analize cele mai multe soluții se prepară avînd o normalitate aproximativ exactă; soluțiile obținute vor fi mai concentrate sau mai diluate decît o soluție de normalitate exactă.

De exemplu, pentru prepararea unui litru de soluție de hidroxid de sodiu $1 \cdot 10^{-1}$ N trebuie să se cîntărească circa 4 grame de NaOH (cîntărirea se face la o balanță obișnuită, deoarece hidroxidul de sodiu nu este o substanță etalon).

Să presupunem că titrul soluției de hidroxid de sodiu, determinat printr-o metodă cantitativă, este $T = 0{,}004328$, adică soluția este mai concentrată decît o soluție decinormală, care are $T = \frac{40}{10 \cdot 1000} = 0{,}0040$. Aceasta înseamnă că dacă 0,0040 g NaOH echivalează cu un mililitru de soluție exact 10^{-1} N, 0,004323 g echivalează cu $\frac{0{,}004328}{0{,}0040} = 1{,}0820$ ml. Aceasta cifră, care indică corespondența dintre 1 ml soluție aproximativ normală și o soluție de normalitate exactă, se numește *factor* și se notează cu F.

$$F = \frac{T\ \text{real}}{T\ \text{teoretic}} = \frac{\text{N reală}}{\text{N teoretică}} = \frac{V\ \text{teoretic}}{V\ \text{real}}$$

Factorul de corecție (de normalitate) este deci numărul care indică de cîte ori o soluție de normalitate aproximativă este mai concentrată sau mai diluată decît o soluție de normalitate exactă.

Folosirea factorului de corecție în calcul este avantajoasă deoarece, cunoscînd volumul de soluție de o concentrație aproximativă (Vr) și înmulțindu-l cu factorul de corecție, se află volumul corespunzător de soluție de normalitate exactă (Vt). De exemplu, dacă

la titrarea unei probe de hidroxid de sodiu s-au utilizat 21,45 ml HCl 10^{-1} N, cu factor 1,0058, cantitatea de hidroxid de sodiu va fi:

$$V_t = V_r \cdot F = 21,45 \cdot 1,0058 = 21,57 \text{ ml}$$

1000 ml soluţie de HCl 10^{-1} N reacţionează cu 4 g NaOH
21,57 ml soluţie HCl 10^{-1} N reacţionează cu x g

$$x = \frac{21,57 \cdot 4}{1000} = 0,0863 \text{ g NaOH}$$

5.7.2. Volumetria bazată pe reacţii acido-bazice (de neutralizare)

Metodele volumetrice care urmăresc stabilirea concentraţiei unui acid sau a unei baze într-o soluţie dată, utilizînd pentru aceasta o soluţie de bază sau de acid de concentraţie cunoscută, au la bază reacţii de neutralizare. Aceste reacţii sînt în esenţă reacţii cu schimb de protoni, avînd ca rezultat formarea sărurilor.

În principiu, metodele cuprinse în acest capitol constau în titrarea unui acid cu o bază sau a unei baze cu un acid, deci urmăresc variaţia concentraţiei ionilor de hidrogen, respectiv a ionilor de hidroxid.

Punctul final al titrării (determinării) este numit *punct de echivalenţă* şi este punctul la care întreaga cantitate de acid sau bază a fost transformată în sare. Punctul de echivalenţă se poate pune în evidenţă cu ajutorul *indicatorilor*. Aceste substanţe, aşa cum s-a arătat, îşi schimbă culoarea în funcţie de valoarea concentraţiei ionilor de hidrogen din soluţie. Indicatorii utilizaţi în reacţiile de neutralizare se numesc indicatori acido-bazici, sau de *p*H. Condiţiile pe care trebuie să le îndeplinească un indicator pentru a putea fi folosit sînt:

– să prezinte culori diferite în funcţie de *p*H,
– schimbarea de culoare să fie reversibilă,
– schimbarea de culoare să se producă într-un interval mic de *p*H,
– să fie solubil în mediul în care se face titrarea,
– să fie stabil în condiţiile de lucru,
– în cantitate mică să facă posibilă schimbarea de culoare.

Dintre indicatorii acido-bazici cei mai utilizaţi sînt: metiloranjul, roşul de metil, fenolftaleina, galbenul de alizarină.

Schimbarea culorii indicatorului nu se produce la un anumit *p*H, ci într-un interval de *p*H. Acest interval se numeşte *domeniu de viraj* al indicatorului (sau domeniu de *p*H). În tabelul 5.8 sînt trecuţi o serie de indicatori acido-bazici cu caracteristicele lor.

Tabel 5.8

Indicator	Domeniu de viraj în unit. *p*H	Modul de întrebuinţare pentru 10 ml soluţie	Schimbarea culorii	
metiloranj	3,1–4,4	1 picătură soluţie apoasă 0,1%	roşu	galben
roşu de metil	4,4–6,2	1 picătură soluţie în alcool 0,2%	roşu	galben
roşu de crezol	7,2–8,8	1 picătură soluţie apoasă 0,1%	galben	roşu
fenolftaleină	8,2–10	1–5 picături soluţie 0,1% în alcool 70%	incolor	roşu
timolftaleină	9,4–10,6	1 picătură soluţie alcoolică 0,1%	incolor	albastru

În metodele volumetrice bazate pe reacţii acido-bazice o mare importanţă se acordă alegerii indicatorului.

Reacţia poate avea loc între:

— un acid tare şi o bază tare,

— un acid tare şi o bază slabă,

— un acid slab şi o bază tare,

— un acid slab şi o bază slabă.

În cazul titrării unui acid tare cu o bază tare, de exemplu HCl şi NaOH, reacţia care are loc este:



$$H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \rightarrow H_2O + Cl^- + Na^+$$

deci se formează molecule de apă puţin ionizate. La echivalenţă reacţia soluţiei este neutră. *p*H-ul soluţiei la echivalenţă va fi dat doar de ionii apei.

În acest caz pentru titrare se poate alege atît un indicator cu domeniul de viraj în mediu acid, cît şi unul cu domeniul de viraj în mediu bazic, cu condiţia să se ştie care este soluţia cu care se titrează (fapt indicat şi de curba de neutralizare). De exemplu, dacă în biuretă există soluţia unui acid tare, o picătură de acid adăugată peste cantitatea necesară neutralizării va duce la un plus de protoni în mediu, deci indicatorul va trebui să aibă domeniul de viraj în mediu acid (roşu de metil, metiloranj). Dacă însă în biuretă există soluţia unei baze, o picătură de bază adăugată în plus, peste cantitatea necesară neutralizării, va duce la un plus de ioni hidroxid în mediu, şi atunci se va alege un indicator care să vireze în mediu bazic (fenolftaleină, timolftaleină).

La titrarea unui acid slab cu o bază tare, de exemplu acid acetic cu hidroxid de sodiu:



$$CH_3 - COOH + NaOH \rightarrow CH_3 - COONa + H_2O$$

se fomează acetatul de sodiu, care hidrolizează în soluţie apoasă, imprimînd soluţiei un caracter bazic.



$$CH_3 - COONa + H_2O \rightleftharpoons CH_3 - COOH + Na^+ + HO^-$$

În acest caz se va alege pentru titrare un indicator care să aibă domeniul de viraj în mediu alcalin (fenolftaleina).

Volumetria bazată pe reacţii de neutralizare are două variante:

— acidimetria, care constă în titrarea alcaliilor cu ajutorul unui acid;

— alcalimetria, care constă în titrarea acizilor cu ajutorul unei baze.

5.7.2.1. *Acidimetria*

Prepararea soluţiei de HCl 10^{-1} N.

Pentru prepararea unei soluţii de acid clorhidric 10^{-1} N este necesar să se calculeze echivalentul-gram, care în acest caz este egal cu 1 mol, adică 3,645 g. Cum în laborator acidul clorhidric se găseşte sub formă de soluţie 37%, de densitate 1,19 g/cm³, trebuie să se calculeze volumul soluţiei de concentraţie 37% în care se găsesc 3,645 g HCl.

37 g HCl se găsesc în 100 g soluţie

3,645 g HCl vor fi în *x* g soluţie

$$x = \frac{3,645 \cdot 100}{37} = 9,8532 \text{ g}$$

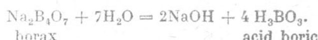
9,8532 g HCl se vor găsi într-un volum de soluţie egal cu

$$V = \frac{9,8532}{1,19} = 8,28 \text{ ml.}$$

Se vor măsura 8,3 ml soluţie 37% HCl, se vor trece într-un balon cotat de 1 litru foarte curat şi spălat cu apă distilată, apoi se va completa cu apă distilată pînă la semn.

După această operație se agită bine soluția. Pentru stabilirea titrului soluției de acid clorhidric se utilizează de obicei boraxul.

Ecuația reacției care are loc este următoarea:



$$\underset{\text{borax}}{Na_2B_4O_7} + 7H_2O = 2NaOH + \underset{\text{acid boric}}{4\,H_3BO_3}.$$

hidroxidul de sodiu rezultat în urma hidrolizei boraxului se titrează cu acid clorhidric.



$$2\,NaOH + 2\,HCl = 2\,NaCl + 2\,H_2O$$

Se va folosi ca indicator roșul de metil sau metiloranjul.

Experiență.

Stabilirea titrului soluției de acid clorhidric 0,1 N.

Materiale necesare:

- pahar conic de 200 ml,
- biuretă,
- stropitor,
- HCl 37%,
- $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$,
- soluție roșu de metil 0,2% în alcool,
- soluție HCl 0,1 N.

În paharul conic perfect curat se cîntărește la balanța analitică o probă de borax, 0,2—0,8 g. Se dizolvă în 30—50 ml apă distilată și se adaugă 2—3 picături de indicator. În biureta foarte curată, spălată, ca să nu adere lichid pe pereți, se introduce de 3 ori succesiv soluție de acid clorhidric al cărui titru vrem să-l determinăm. Apoi se umple biureta cu acid clorhidric 0,1 N, se controlează ca să nu existe bule de aer. Se citește diviziunea la care este acidul (la meniscul inferior) și se notează în caiet. Se aduce paharul cu proba de borax sub biuretă și se începe titrarea, picătură cu picătură, sub continuă agitare. Aproape de punctul de echivalență se titrează cu mare atenție, adăugînd fracțiuni de picătură și spălînd de fiecare dată pereții paharului cu apă distilată din stropitor. Se oprește titrarea cînd soluția devine roz-potocalie.

Titrul soluției de acid clorhidric va fi:

$$T = \frac{a \,.\, 36{,}465}{n \,.\, 190{,}72}$$

unde a este cantitatea de borax cîntărită, iar n sînt ml de soluție HCl folosită.

Determinarea factorului soluției de acid clorhidric

Să presupunem că proba de borax de 0,3508 g s-a titrat cu 20,05 ml acid clorhidric. Se face următorul calcul:

1 echivalent-gram borax reacționează cu un echivalent-gram HCl.

dacă 190,6860 g borax.....................36,4570 g HCl

atunci 0,3508 g borax.......................x

$$x = \frac{36{,}4570 \cdot 0{,}3508}{190{,}6860} = 0{,}0672 \text{ g HCl}$$

dacă 3,6457 g HCl se găsesc în 1000 ml soluție HCl 0,1 N

0,0672 g HCl se găsesc în x ml soluție HCl 0,1 N

$$x = \frac{0{,}0672 \cdot 1000}{3{,}6457} = 18{,}43 \text{ ml}$$

Dacă volumul real utilizat la titrare a fost de 20,05 ml, atunci factorul de corecție va fi:

$$F = \frac{18{,}43}{20{,}05} = 0{,}9192$$

Atenție! Se poate utiliza o soluție de borax de normalitate exactă, prin cîntărirea cantității necesare de borax la balanță, și prepararea soluției de borax în balon cotat. În acest caz se vor lua probe de 25—30 ml soluție de borax cu biureta și apoi se vor titra cu acid clorhidric de concentrație aproximativ 0,1 N.

În afară de borax se mai pot utiliza pentru stabilirea titrului următoarele substanțe:
— oxalat de sodiu $Na_2C_2O_4$ — masă echivalentă 67,007,
— carbonat de sodiu — masă echivalentă 53,002.

Cu o soluție de acid clorhidric, de titru sau factor cunoscut, se poate stabili cantitatea de hidroxid de sodiu dintr-o soluție de concentrație aproximativă, concentrația amoniacului în soluție, puritatea carbonatului de sodiu etc.

Experiență

Determinarea concentrației unei soluții de hidroxid de sodiu

Într-un pahar conic se ia cu biureta o probă de soluție de hidroxid de sodiu, se diluează cu 25—30 ml apă distilată, se adaugă 2—3 picături de indicator. (Precizați ce indicator se va folosi.) Se titrează apoi cu acid clorhidric de factor cunoscut.

Dacă 1000 ml soluție HCl 0,1 N............4 g NaOH

$V_{HCl} \cdot F_{HCl}$ ml soluție HCl 0,1 n..........x

$$x = \frac{4 \cdot V_{HCl} \cdot F_{HCl}}{1000} = \text{g NaOH}$$

Temă. Precizați cum se va proceda la determinarea conținutului în amoniac într-o soluție apoasă de amoniac.

Duritatea apei.

Apa naturală conține dizolvate săruri de calciu și magneziu. O apă ce conține o cantitate mare din aceste săruri este o *apă dură.*

Cunoașterea conținutului cantității de săruri din apă este o problemă vitală pentru industrie, pentru tehnică, în special pentru cazurile în care apa este folosită la alimentarea cazanelor cu aburi. Datorită prezenței carbonaților acizi de calciu și magneziu care se găsesc într-o apă dură în cantitate mare, la încălzire, pe pereții cazanelor se depune o crustă, ca rezultat al reacției ce are loc la cald:



$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

Cunoașterea conținutului de săruri în apa utilizată în industrie permite folosirea unor metode de îndepărtare a sărurilor din apă (epurarea apei) și cu aceasta eliminarea pericolului de explozie în instalații.

Determinarea durității apei se efectuează în laborator prin metode volumetrice. Duritatea apei este:

— *temporară* și se datorește carbonaților acizi de calciu și magneziu prezenți în formă solubilă în apă;

— *permanentă* și se datorește clorurilor, azotaților, sulfaților de calciu și de magneziu.

Totalitatea sărurilor de calciu și de magneziu din apă constituie *duritatea totală.* Duritatea se exprimă în grade de duritate sau grame CaO la litru.

1 grad german = 1 g CaO în 100 000 ml apă;

1 grad francez = 1 g $CaCO_3$ în 100 000 ml apă.

1 ml soluție HCl 0,1 N corespunde la 2,8 mg CaO.

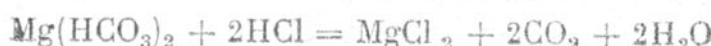
Experiență.

Determinarea durității temporare.

Într-un flacon conic se iau cu o pipetă gradată 100 ml apă dură, în care să presupunem că se găsește $Ca(HCO_3)_2$ și $Mg(HCO_3)_2$, și se titrează cu HCl 0,1 N, în prezență de metiloranj, pînă la culoare portocalie. Ecuațiile reacțiilor care au loc la titrare sînt:



$$Ca(HCO_3)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2CO_2 + 2H_2O$$



$$Mg(HCO_3)_2 + 2HCl = MgCl_2 + 2CO_2 + 2H_2O$$

Cantitatea de CaO din proba de analizat va fi, ținînd seama că la titrare s-au folosit V_1 ml HCl 0,1 N,

$$gCaO = V_1 \cdot 0{,}1 \cdot 0{,}0028.$$

5.7.2.2. *Alcalimetria*

Metodele alcalimetrice utilizează o soluție de hidroxid de sodiu sau de potasiu pentru determinarea conținutului în acizi în soluțiile acestora.

Prepararea soluției de hidroxid de sodiu 0,1 N.

Se cîntăresc la balanța tehnică 4—5 g hidroxid de sodiu granule, se trec într-o capsulă, se spală cu apă distilată de 2—3 ori pentru îndepărtarea carbonatului de sodiu format (în urma carbonatării). După această operație se trece hidroxidul într-o sticlă curată, se adaugă 1000 ml apă distilată și se agită bine.

Stabilirea factorului soluției de hidroxid de sodiu.

Materiale necesare:

— Pahar conic 200 ml, — Soluție de HCl 0,1 N cu titru cunoscut;
— Biuretă cu cauciuc, — Fenolftaleină, soluție alcoolică 0,1 %.

Atenție! Soluția de NaOH nu se pune în biuretă cu robinet, deoarece hidroxidul atacă sticla și blochează robinetul.

Experiență. Se iau probe de soluție de acid clorhidric de 20—30 ml, cu biureta, se adaugă 4—5 picături soluție de fenolftaleină și se titrează cu hidroxid de sodiu. Cunoscînd volumul soluției de acid clorhidric luat în probă precum și factorul acesteia se determină factorul soluției de hidroxid de sodiu, după relația:

$$V_{HCl} \cdot F_{HCl} = V_{NaOH} \cdot F_{NaOH}$$

Este necesar să se facă trei determinări pentru a verifica concordanța rezultatelor.

Temă Cu soluția de hidroxid de sodiu de titru cunoscut se poate determina conținutul în acid sulfuric al unei soluții.
Specificați cum se va proceda.

Titrul soluției de hidroxid de sodiu se mai poate stabili cu următoarele substanțe etalon: acid oxalic $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ — masă echivalentă 63,034; diiodat de potasiu $KH(IO_3)_2$ — masă echivalentă 389,95.

Temă. Stabiliți ecuațiile reacțiilor chimice, modalitatea de lucru și procedeul de calcul pentru determinarea titrului soluției de hidroxid de sodiu cu substanțele indicate mai sus.

5.8. Aplicații ale reacțiilor cu schimb de protoni în industrie

5.8.1. Fabricarea acidului ortofosforic

Acidul ortofosforic este necesar producerii superfosfatului, a fosfatului de amoniu, de sodiu. Acidul ortofosforic are utilizări și în industria farmaceutică și alimentară.

În țara noastră se fabrică acid ortofosforic la Turnu Măgurele și Valea Călugărească.

Există două procedee pentru obținerea acidului ortofosforic:

— procedeul umed, care folosește fosfați naturali ca materie primă. Prin tratarea acestora cu acid sulfuric se obține acid ortofosforic;

— procedeul termic, utilizînd de asemenea fosfați naturali, are ca principiu reducerea acestora cu cărbune, în cuptor electric. Fosforul rezultat se oxidează la pentaoxid de fosfor care cu apa formează acidul ortofosforic.

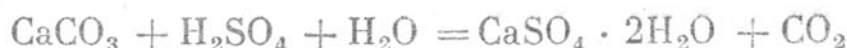
În țara noastră se folosește procedeul umed, la care se disting următoarele faze:

— Măcinarea minereului și tratarea lui cu acid sulfuric. Ecuația reacției care are loc este:



$$Ca_{10}F_2(PO_4)_6 + 10H_2SO_4 + 20H_2O = 6H_3PO_4 + 10CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2HF$$

Deoarece în fosforite se găsește și carbonat de calciu acesta reacționează și el cu H_2SO_4:



$$CaCO_3 + H_2SO_4 + H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O + CO_2$$

— Separarea HF, care rezultă din prima reacție, se realizează în urma combinării HF cu SiO_2 din minereu; se formează SiF_4, gaz ușor de îndepărtat.



$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$$

— Separarea soluției de acid ortofosforic de sulfatul de calciu și de restul de minereu nedescompus se realizează prin filtrare în vid.

— Acidul ortofosforic 35%, separat, se concentrează în continuare la vid. În cursul acestei operații se mai volatilizează și restul de SiF_4 și HF.

Concentrarea poate ajunge pînă la o soluție de 70% acid ortofosforic care se poate utiliza în scopurile arătate la început.

Întrebări cu răspuns la alegere

1. Soluția de carbonat de sodiu:
(a) albăstrește hîrtia de turnesol;
(b) are un *p*H în jur de 7;
(c) conține atît ioni de hidroniu cît și ioni hidroxid;
(d) este neutră.

2. Acidul clorhidric este un acid deoarece:
(a) conține hidrogen,
(b) este donor de protoni,
(c) este un electrolit puternic,
(d) are *p*H-ul în soluție aproximativ 7.

3. Dacă într-o soluţie dată fenolftaleina este incoloră, metiloranjul este galben, iar turnesolul este albastru, se poate afirma că pH-ul soluţiei este:

(a) 3,

(b) 4,

(c) 6,

(d) 8.

4. În reacţia $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$ ionul carbonat se comportă ca:

(a) un acid,

(b) o bază,

(c) o substanţă amfoteră,

(d) un donor de protoni.

5. Metiloranjul este roşu la pH = 3 şi galben la pH = 4. O soluţie în care acest indicator are culoarea portocalie are un pH:

(a) 7, (c) 3,5,

(b) 5,5, (d) 1,0.

6. pH-ul unei soluţii formată din neutralizarea unei soluţii de HNO_3 cu NaOH este:

(a) 1, (c) 7,

(b) 4, (d) 10.

7. O soluţie conţinind 1 mol KOH se adaugă la o soluţie de H_2SO_4 de concentraţie echivalentă. Soluţia rezultată este:

(a) acidă, (c) bazică,

(b) neutră, (d) lipsită de ioni.

8. Din următoarele exemple, unul nu conţine o pereche acid-bază conjugată:

(a) $CH_3 - COO^- - H_3O^+$, (c) $NH_3 - NH_4^+$,

(b) $H_2O - H_3O^+$, (d) $HCl - Cl^-$

9. Din următoarele substanţe una nu reacţionează ca bază Brönsted:

(a) H_2O, (c) HCO_3^-,

(b) CO_3^{2-}, (d) NH_4^+

10. Concentraţia ionului hidroxid într-o soluţie de HCl 10 M este:

(a) 10^{-10} M, (c) 10^{-14} M,

(b) 10^{-13} M, (d) 10^{-15} M.

11. pH-ul unei soluţii de KOH 1 *M* este:

(a) 12, (c) 14,

(b) 13, (d) 15.

12. Dacă pH-ul unei soluţii este 1, concentraţia în ioni H_3O^+ este:

(a) 10 M (c) $1 \cdot 10^{-10}$ M

(b) 1 M (d) 10^{-15} M.

13. Dacă se titrează 35 ml dintr-o soluţie de NaOH 0,3 N cu 21 ml acid, normalitatea acidului este:

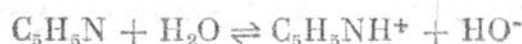
(a) 0,2 N, (c) 0,5 N,

(b) 0,4 N, (d) 0,6 N.

Probleme

1. Care este concentrația în ioni CN^- și pOH unei soluții apoase 1M de HCN?

2. Piridina este o bază organică care reacționează cu apa astfel:



$$C_5H_5N + H_2O \rightleftharpoons C_5H_5NH^+ + HO^-$$

Constanta de bazicitate pentru această reacție este:

$$K_b = 1{,}58 \cdot 10^{-9}$$

Care este concentrația ionului $C_5H_5NH^+$ într-o soluție de 0,1 M de piridină. Care este pH-ul acestei soluții?

3. Constanta de ionizare a acidului arsenios, $HAsO_2$, este $6 \cdot 10^{-10}$. Care este pH-ul unei soluții de 0,1 M acid arsenios?

4. O soluție de amoniac are o concentrație în ioni-hidrogen de $8 \cdot 10^{-9}$ moli/l. Care este pOH-ul soluției?

5. Care este pH-ul unei soluții de NH_4Cl 0,18 M?

6. Ionul fenolat, $C_6H_5O^-$, este anionul unui acid slab, fenolul, C_6H_5OH. Acest anion participă la o reacție de hidroliză după ecuația:



$$C_6H_5O^- + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5OH + HO^-$$

Într-o soluție 0,01 M de fenolat de sodiu pH-ul este 11. Scrieți expresia constantei de hidroliză și calculați valoarea numerică a acesteia, precum și K_a pentru fenol.

7. Care este pH-ul unei soluții 1 M de NaCN?

8. Dacă se dizolvă 0,01 moli HCl gazos într-un litru de apă, care va fi pH-ul final ?

9. Calculați pH-ul și pOH-ul următoarelor soluții:

NaOH	10^{-2} M,
HCl	10^{-5} M,
HCl	3 M.

10. Acidul acetic și hidroxidul de sodiu reacționează în cantități echivalente. Ce culoare va avea soluția în prezența următorilor indicatori: fenolfetaleină, metiloranj, turnesol?

11. Indicați ce indicatori se pot utiliza la următoarele titrări:
— amoniac cu acid clorhidric;
— acid acetic cu hidroxid de sodiu.

12. Ce normalitate are o soluție de acid clorhidric dacă 25 ml HCl s-au titrat cu 10 ml soluție NaOH 0,2 N.

13. Calculați pH-ul următoarelor soluții, care au valorile pentru concentrația în ioni hidroniu:

a. $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ M　　　　c. $5 \cdot 10^{-8}$ M

b. $8 \cdot 10^{-13}$ M

14. Calculați concentrația în ioni hidroniu, cunoscînd că valoarea pH-ului este 1,53; 11,73; 3,62.

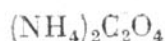
15. O soluție 0,1 M de acid propanoic are pH = 3. Calculați valoarea K_a a acestui acid.

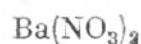
16. Se iau 5,1 g acid trimetilacetic și se completează cu apă pînă la un litru. pH-ul soluției obținute este 3,2. Să se calculeze K_a pentru acidul trimetilacetic.

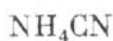
17. În fiecare din soluțiile următorilor ioni: Fe^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+} concentrația este aceeași și este egală cu 10^{-1} M. Cînd soluțiile lor se saturează cu H_2S, care dintre ionii de mai sus vor precipita ca sulfuri?

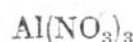
18. Precizați care din soluțiile următoare, de concentrație 0,1 M, are caracter acid, care are bazic și care neutru.

 NH_4Cl  KBr

 $KHCO_3$  $(NH_4)_2C_2O_4$

 $Ba(NO_3)_2$  K_2SO_3

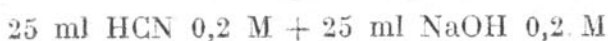
 NaH_2PO_4  NH_4CN

 $Al(NO_3)_3$  $NaHSO_3$

19. Să se calculeze pH-ul soluțiilor rezultate în urma reacțiilor:


50 ml HCl 0,2 M + 50 ml KOH 0,2 M


30 ml HCl 0,1 M + 30 ml NH_3 0,1 M


25 ml HCN 0,2 M + 25 ml NaOH 0,2 M

6

REACȚII CU SCHIMB DE ELECTRONI

Reacțiile cu schimb de electroni sînt reacțiile în care electronii sînt transferați de la o particulă (ion, atom, sau moleculă) la alta.

Experiență. Se arde o panglică de magneziu în oxigen. Ecuația reacției care a avut loc este:



$$2Mg + O_2 \rightarrow 2MgO$$

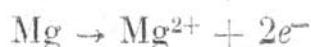
Se arde o cantitate mică de sodiu metalic în clor. Ecuația reacției care a avut loc este:



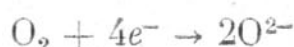
$$2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl$$

Se observă că în aceste reacții atomii participanți la reacție (Na și Mg) precum și moleculele (O_2, Cl_2) în urma reacțiilor care au avut loc au format compuși, în care partenerii reacțiilor se găsesc în altă stare decît cea inițială.

În esență Mg și Na s-au transformat în ionii Mg^{2+} și Na^+, deci au *cedat electroni*, transformîndu-se în ioni pozitivi, purtători de sarcini electrice. Acest fenomen se numește *oxidare*. Totodată atomii de oxigen și de clor au *acceptat electronii* cedați de cele două metale, transformîndu-se în ioni negativi. Fenomenul este cunoscut sub numele de *reducere*. Reacțiile care reprezintă aceste fenomene se pot scrie:



$$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$$



$$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$$

și



$$2Na \rightarrow 2Na^+ + 2e^-$$



$$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$$

Aspectul esențial al acestor reacții este acela că ele au loc cu *transfer de electroni*, un partener al reacției cedînd electroni, iar celălalt acceptînd electroni.

Aceste reacții se petrec *simultan*, iar reacția în ansamblu se numește *reacție de oxido-reducere* sau *redox*.

Reactantul care *cedează* electroni *s-a oxidat* și se numește *agent reducător*.

Reactantul care *acceptă* electroni *s-a redus* și se numește *agent oxidant*.

În reacțiile efectuate magneziul și sodiul sînt *reducători* (ei au cedat electroni, s-au oxidat), iar oxigenul și clorul sînt *oxidanți* (ei au acceptat electroni, s-au redus).

6.1. Număr de oxidare

Dacă ne referim la reacția de combinare a sodiului cu clorul se poate afirma că sodiul poartă sarcina (1+) iar clorul are sarcina (1−). În compușii *ionici* — NaCl — aceste sarcini sînt sarcini *reale*, deoarece acești ioni există și în rețeaua cristalină a clorurii de sodiu.

În compușii *covalenți* atomii ce intră în structura moleculei au sarcini formale. De exemplu, în HCl atomul de clor, puternic electronegativ, atrage electronul atomului de hidrogen și în moleculă apar sarcinile *formale:*





În același sens se poate afirma că în molecula de apă oxigenul are sarcina formală (2−), iar fiecare atom de hidrogen are cîte o sarcină formală (1+).

Aceste sarcini reale sau formale pe care le poartă particulele participante la reacțiile redox se numesc *numere de oxidare sau stări de oxidare.*

În moleculele formate din același fel de atomi, H_2, Cl_2, O_2, electronii fiind uniform repartizați între cei doi atomi ai moleculei, nu apare nici o sarcină, numărul de *oxidare* este *zero.*

Într-un compus de forma KNO_3, potasiul are numărul de oxidare (1+), iar ionul NO_3^- are numărul de oxidare (1−).

Există cîteva reguli generale care pot fi folosite în stabilirea numărului de oxidare a elementelor, în cazul unor compuși formați din mai mulți atomi sau ioni:

1. Numărul de oxidare este zero pentru substanțe elementare, ca: H_2, Cl_2, O_2, N_2, F_2, Na, Mg, Ca.

2. Numărul de oxidare pentru ionii monoatomici este totdeauna egal cu sarcina pe care o poartă ionul:

Na^+ are număr de oxidare (1+).

Ca^{2+} are număr de oxidare (2+).

Cl^- are număr de oxidare (1−).

3. Numărul de oxidare al hidrogenului în compuși *neionici* este totdeauna (1+). De exemplu în H_2O, NH_3, CH_4.

În hidrurile metalelor alcaline hidrogenul are numărul de oxidare (1−). De exemplu în NaH, LiH.

4. Numărul de oxidare al oxigenului este (2−) în toți compușii în care nu există legătura covalentă O — O. Astfel, numărul de oxidare este (2−) în H_2O, H_2SO_4, NO, CO_2, CH_3OH. În H_2O_2 și în peroxizi, în care există legătura covalentă O — O, numărul de oxidare este (1−).

5. Nemetalele au în general numere de oxidare negative. Într-un compus format din două nemetale, elementul mai electronegativ are număr de

2

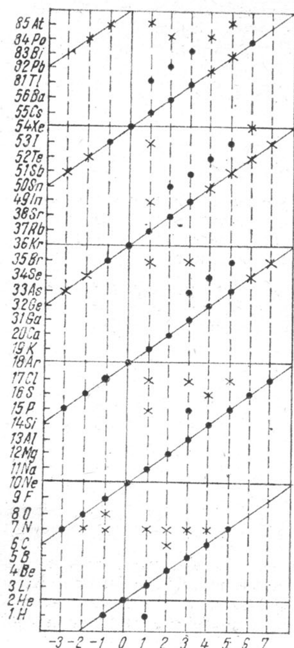


Fig. 6.1. Numerele de oxidare ale cîtorva elemente comune.
• valori des întîlnite
× valori mai puțin întîlnite.

oxidare negativ. Astfel în CCl_4 clorul are numărul de oxidare (1—), iar carbonul (4+).

6. Suma algebrică a numerelor de oxidare ale tuturor atomilor dintr-o moleculă neutră trebuie să fie totdeauna zero. În NH_4Cl pentru cei 4 atomi de hidrogen rezultă un număr de oxidare (4+), pentru atomul de clor un număr de oxidare (1—), iar pentru azot numărul de oxidare trebuie să fie (3—); suma este $+4 -1 -3 = 0$.

7. Suma algebrică a numerelor de oxidare ale atomilor care intră în structura unui ion trebuie să fie egală cu sarcina ionului. Astfel în NH_4^+ numărul de oxidare pentru azot este (3—), iar pentru cei 4 atomi de hidrogen rezultă un număr de oxidare (4+), așa încît $-3 +4 = 1+$. În ionul SO_4^{2-} pentru cei 4 atomi de oxigen rezultă un număr de oxidare egal cu (8—), iar numărul de oxidare al sulfului trebuie să fie (6+), pentru ca sarcina ionului să fie (2—).

8. În toate reacțiile chimice redox numărul electronilor cedați este egal cu cel al electronilor acceptați. Acest principiu va fi utilizat la stabilirea coeficienților în reacțiile de oxido-reducere. În figura 6.1 se dau elementele cele mai frecvent întîlnite, cu numerele de oxidare cele mai comune.

Teme. *1)* Stabiliți numerele de oxidare ale elementelor în următorii compuși: SnO, SnO_2, $PbCl_2$, PbO_2, Cu_2O, CuO, $HgCl_2$, Hg_2Cl_2, $FeCl_2$, $FeCl_3$, $AsCl_3$, As_2O_5.

2) Unele elemente pot să prezinte mai multe stări de oxidare. Exemple din acestea sînt trecute în tabelul 6.1.

Tabel 6.1.

Metale	Nemetale
Cr : +2, +3, +6	S : —2, +4, +6
Mn : +2, +3, +4, +6, +7	N : —3, +1, +2, +3, +4, +5
	P : —3, +3, +5
	C : —4, +2, +4
	Si : —4, +4
	Cl : —1, +1, +3, +5, +7.

Ţinînd seama de datele din tabel scrieţi compuşi în care elementele componente să prezinte stările de oxidare indicate.

3) Avînd formulele următorilor compuşi, stabiliţi numerele de oxidare ale elementelor componente:

N_2O, N_2O_5, Na_2CO_3, PH_3, $Na_2S_2O_3$, $HClO_3$, $HClO_4$, SO_3, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, KIO_3, CO_2, CO, $H_2C_2O_4$.

6.2. Stabilirea coeficienţilor în reacţii redox

S-a afirmat mai înainte că reacţiile cu schimb de electroni sînt rezultatul a două procese, unul de reducere şi celălalt de oxidare. Este necesar să se stabilească care sînt aceste procese şi care este numărul de electroni transferaţi, deci să se cunoască reacţiile parţiale ale procesului.

Experienţă. Într-o eprubetă ce conţine 2 ml soluţie de $FeCl_3$ acidulată cu HCl se trece un curent de hidrogen sulfurat. Se observă separarea de sulf. (Se lucrează la nişe.) Acest fenomen se poate explica printr-o reacţie de oxido-reducere.

Reacţia care a avut loc este:



$$FeCl_3 + H_2S \rightarrow FeCl_2 + S + HCl$$

Reacţia de reducere este:



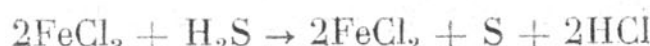
$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+} \qquad (1)$$

Reacţia de oxidare este:



$$S^{2-} - 2e^- \rightarrow S^0 \qquad (2)$$

Se observă că în timp ce un ion de Fe^{3+} acceptă un electron pentru a se reduce, un ion S^{2-} cedează 2 electroni în reacţia de oxidare. Cum în reacţiile redox numărul electronilor cedaţi este egal cu cel al electronilor acceptaţi, este necesar să se multiplice reacţia (1) cu 2. Astfel reacţia totală se va scrie:



$$2FeCl_3 + H_2S \rightarrow 2FeCl_2 + S + 2HCl$$

Experienţă. Într-o eprubetă conţinînd 2 ml soluţie $K_2Cr_2O_7$ şi acid sulfuric se adaugă o soluţie de $FeSO_4$. Se observă că se produce o schimbare a culorii de la portocaliu la verde-cenuşiu.

Reacţia care a avut loc este o reacţie redox şi se poate scrie:



$$K_2Cr_2O_7 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

Pentru a stabili cîţi electroni s-au transferat în acest proces, trebuie să observăm că ionii care sînt direct implicaţi în această reacţie sînt: Fe^{2+} şi $Cr_2O_7^{2-}$.

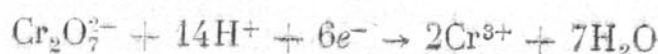
În ionul $Cr_2O_7^{2-}$, cromul are numărul de oxidare (6+). Cum reacţia decurge în mediu acid se poate scrie:



$$Cr_2O_7^{2-} + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Cr^{3+} + Fe^{3+} + H_2O$$

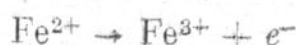
de aici se deduce că:
- ionul Fe^{2+} se oxidează la Fe^{3+}
- ionul $Cr_2O_7^{2-}$ se reduce la Cr^{3+},
- oxigenul şi hidrogenul rezultaţi în reacţie formează apă.

Reacția de reducere este:



$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

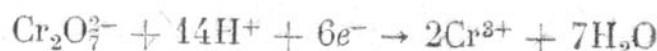
Reacția de oxidare este:



$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$$

Pentru ca schimbul de electroni să fie echivalent, se multiplică reacția de oxidare cu 6.

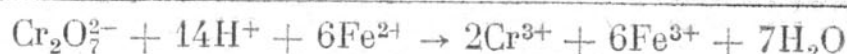
Să adunăm acum cele două reacții:



$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

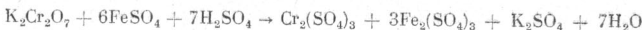


$$6\,Fe^{2+} \rightarrow 6Fe^{3+} + 6e^-$$



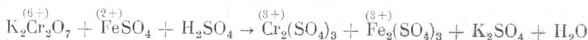
$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6Fe^{2+} \rightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

Reacția completă, cu coeficienți corecți, va fi:



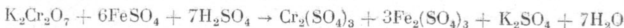
$$K_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 7H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$$

Se mai pot stabili coeficienții acestei reacții ținînd seama de numerele de oxidare ale atomilor constituenți ai oxidantului și ai reducătorului, astfel:



$$K_2\overset{(6+)}{Cr_2}O_7 + \overset{(2+)}{Fe}SO_4 + H_2SO_4 \rightarrow \overset{(3+)}{Cr_2}(SO_4)_3 + \overset{(3+)}{Fe_2}(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

Se remarcă ușor că fiecare ion $Cr_2O_7^{2-}$ acceptă șase electroni în procesul de reducere, iar fiecare ion Fe^{2+} cedează 1 electron în procesul de oxidare; este necesar deci să participe la reacție 6 moli de sulfat feros pentru 1 mol dicromat de potasiu. Ținînd seama că și în acest caz oxigenul din ionul $Cr_2O_7^{2-}$ formează moleculele de apă, reacția se va scrie:



$$K_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 7H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$$

Teme. *1)* Într-o eprubetă se iau 2 ml soluție $FeSO_4$, se adaugă cîteva picături de H_2SO_4 și se încălzește. După încălzire se adaugă, cu picătura, soluție de permanganat de potasiu. Se observă că soluția de permanganat se decolorează. Reacția care are loc este:



$$KMnO_4 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

Stabiliți coeficienții corecți ai reacției prin una din metodele învățate.

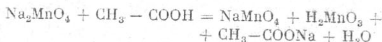
2) a. Într-un creuzet de porțelan se ia o cantitate mică de sulfat de mangan, puțin azotat de potasiu, cîteva granule de hidroxid de sodiu și puțin Na_2CO_3. Se încălzește acest amestec pînă se obține o masă topită verde. Ecuața reacției este:



$$MnSO_4 + Na_2CO_3 + KNO_3 \rightarrow Na_2MnO_4 + KNO_2 + Na_2SO_4 + CO_2$$

Stabiliți coeficienții acestei reacții.

b. Dizolvați în apă topitura obținută și acidulați-o cu cîteva picături de acid acetic. Ecuația reacției este următoarea:



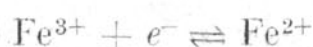
$$Na_2MnO_4 + CH_3-COOH = NaMnO_4 + H_2MnO_3 + \\ + CH_3-COONa + H_2O$$

Stabiliți coeficienții reacției.

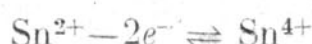
6.3. Legea echilibrului chimic aplicată în reacții redox

S-a arătat că reacțiile redox reprezintă în esență un sistem format din două reacții, una de reducere și cealaltă de oxidare.

Se știe că ionul Fe^{3+} se poate reduce la Fe^{2+}, dacă acesta se află în prezența ionului Sn^{2+}. Reacțiile care au loc sînt:



$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$$



$$Sn^{2+} - 2e^- \rightleftharpoons Sn^{4+}$$

Cum electronul nu poate exista liber, el trece de la un ion la altul în timpul procesului de oxido-reducere; reacțiile date trebuie privite ca un sistem unitar în echilibru:



$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

În această reacție de echilibru Fe^{3+} reprezintă forma oxidată, Fe^{2+} este forma redusă, Sn^{4+} este forma oxidată, iar Sn^{2+} este forma redusă. Generalizînd reacția dată pentru orice tip de oxidant sau reducător se poate scrie relația:



$$p\,\text{ox}_1 + m\,\text{red}_2 \rightleftharpoons m\,\text{red}_1 + p\,\text{ox}_2$$

Aplicînd acestui sistem legea acțiunii maselor, se găsește expresia constantei de echilibru:

$$K_{\text{redox}} = \frac{[\text{red}_1]^m \cdot [\text{ox}_2]^p}{[\text{ox}_1]^p \cdot [\text{red}_2]^m}$$

Astfel, în cazul particular al reacțiilor ce urmează, expresia constantei va fi:



$$Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$$

$$K = \frac{[Sn^{4+}] \cdot [Fe^{2+}]^2}{[Sn^{2+}]\,[Fe^{3+}]^2}$$



$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

$$K = \frac{[Mn^{2+}] \cdot [Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-] \cdot [Fe^{2+}]^5\,[H^+]^8}$$

Reacțiile de oxidare sau reducere electrolitică sînt de asemenea reacții redox, dar sînt ireversibile. Aplicațiile lor se vor studia mai departe.

Sistemele redox sînt procese unitare, alcătuite din două reacții ce se desfășoară în sensuri contrare, demonstrînd existența unui echilibru dinamic. Acest echilibru poate fi deplasat într-un sens sau altul, în funcție de concentrația participanților la reacție, de temperatură, de pH-ul soluției.

Tendința de a accepta electroni sau de a-i ceda este foarte diferită de la un sistem la altul. O măsură a puterii oxidante sau redurătoare a unui sistem este dată de valoarea protențialului de oxidare standard, determinat în raport cu potențialul standard al electrodului de hidrogen* (vezi tabelul 6.2).

* Vezi pagina 137

Tabel 6.2

Potențiale standard ale unor sisteme mai utilizate în practică

Forma oxidată	Forma redusă	Reacția	E° în V
Li^+	Li	$Li^+ + e \rightleftharpoons Li$	−3,02
K^+	K	$K^+ + e \rightleftharpoons K$	−2,92
Ba^{2+}	Ba	$Ba^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ba$	−2,90
Ca^{2+}	Ca	$Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca$	−2,87
Na^+	Na	$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$	−2,71
Mg^{2+}	Mg	$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	−2,34
Al^{3+}	Al	$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	−1,67
Mn^{2+}	Mn	$Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$	−1,05
Zn^{2+}	Zn	$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	−0,76
Cr^{3+}	Cr	$Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr$	−0,71
Fe^{2+}	Fe	$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	−0,44
Cd^{2+}	Cd	$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	−0,40
Co^{2+}	Co	$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$	−0,28
Ni^{2+}	Ni	$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	−0,25
Sn^{2+}	Sn	$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$	−0,136
Pb^{2+}	Pb	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	−0,126
$2H^+$	H_2	$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	−0,00
Sn^{4+}	Sn^{2+}	$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0,15
$S_4O_6^{2-}$	$S_2O_3^{2-}$	$S_4O_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	+0,15
Cu^{2+}	Cu^+	$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$	+0,167
Cu^{2+}	Cu	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	+0,34
ClO_4^-	Cl^-	$ClO_4^- + 8e + 4H_2O \rightleftharpoons Cl^- + 8OH^-$	+0,51
MnO_4^-	MnO_4^{2-}	$MnO_4^- + e \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	+0,54
I_2	$2I^-$	$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	+0,54
MnO_4^-	MnO_2	$MnO_4^- + 3e + 2H_2O \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	+0,57
O_2	H_2O_2	$O_2 + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons H_2O_2$	+0,68
Fe^{3+}	Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,77
Ag^+	Ag	$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	+0,80
Hg^{2+}	Hg	$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$	+0,86
Cu^{2+}	CuI	$Cu^{2+} + e + I^- \rightleftharpoons CuI$	+0,88
Br_2	$2Br^-$	$Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	+1,07
Pt^{2+}	Pt	$Pt^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pt$	+1,2
MnO_2	Mn^{2+}	$MnO_2 + 2e + 4H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,28
Cl_2	$2Cl^-$	$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1,36
$Cr_2O_7^{2-}$	$2Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,36
BrO_3^-	Br^-	$BrO_3^- + 6e + 6H^+ \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O$	+1,44
ClO_3^-	Cl^-	$ClO_3^- + 6e + 6H^+ \rightleftharpoons Cl^- + 3H_2O$	+1,45
MnO_4^-	Mn^{2+}	$MnO_4^- + 5e + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,52
MnO_4^-	MnO_2	$MnO_4^- + 3e + 4H^+ \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	+1,67
H_2O_2	$2H_2O$	$H_2O_2 + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,77

Se observă din tabelul 6.2 că unele sisteme au potențialul de oxidare standard pozitiv, iar altele au valori negative pentru această constantă. Este important să se cunoască aceste constante, deoarece acțiunea unui sistem oxidant asupra altui sistem considerat reducător, este cu atît mai energică cu cît diferența dintre potențialele celor două sisteme este mai mare.

De exemplu, din tabel se observă că potențialul de oxidare standard al sistemului MnO_4^-/Mn^{2+} are $E^0 = 1,52$ V. Sistemul I_2/I^- are $E^0 = 0,54$ V, iar pentru sistemul Cl_2/Cl^- $E^0 = 1,36$ V.

Dintre cele trei sisteme MnO_4^-/Mn^{2+} avînd valoarea cea mai mare a potențialului de oxidare standard se va manifesta ca oxidant față de celelelte două. Diferența

dintre valoarea potențialului sistemului MnO_4^- / Mn^{2+} și I_2 / I^- fiind mai mare decît diferența dintre potențialul sistemelor MnO_4^- / Mn^{2+} și Cl_2 / Cl^-, oxidarea iodului va decurge cu viteză mai mare decît oxidarea clorului.

Din exemplul dat mai înainte se observă că în expresia constantei de echilibru apare și $[H^+]$, ceea ce arată că valoarea potențialului de oxidare standard este influențată în unele cazuri și de concentrația ionilor de hidroniu.

Astfel se știe că permanganatul de potasiu este oxidant în mediu acid. Într-un amestec de ioni de Cl^-, Br^- și I^-, permanganatul de potasiu reacționează astfel:

I^- cu $E^0 = +0{,}54$ V este oxidat la $pH = 6$

Br^- cu $E^0 = +1{,}07$ V este oxidat la $pH = 3$

Cl^- cu $E^0 = +1{,}36$ V este oxidat la $pH = 0 - 1$

Cunoașterea condițiilor în care se poate folosi capacitatea oxidantă sau reducătoare a unui sistem este importantă în analiza chimică, deoarece reacțiile redox pot fi folosite la determinarea cantitativă și calitativă a unor ioni.

Examinînd datele din tabelul 6.2 se observă că metalele formează șirul cunoscut sub numele de seria tensiunilor electrochimice, seria lui B e k e t o v: Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Cu, Ag, Hg, Pt, Au.

Electrodul normal de hidrogen

Electrodul normal de hidrogen (fig. 6.2.) este alcătuit dintr-un electrod de platină cufundat într-o soluție de H_2SO_4 1N, pe lîngă care se barbotează hidrogen gazos la presiunea de 1 atm. La suprafața de contact dintre platină (conductorul electronic) și electrolit cu care formează împreună un electrod, apare o diferență de potențial, numită potențial de electrod.

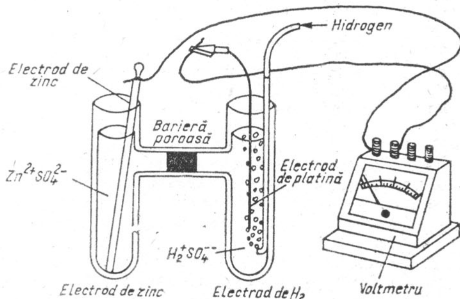


Fig. 6.2. Pilă cu electrod de hidrogen.

Acest potențial, *numit potențialul standard al electrodului de hidrogen*, as-ales, prin convenție, ca fiind egal cu zero.

În figura 6.2. este reprezentată o pilă, în care unul dintre electrozi este cel de hidrogen, iar celălalt este de zinc. Valoarea lui E° pentru zinc, așa cum apare în tabelul 6.2, demonstrează că zincul prezintă o tendință mai mare de a ceda electroni decît hidrogenul.

6.4. Aplicații ale reacțiilor cu schimb de electroni

6.4.1. Volumetria prin reacții de oxido-reducere

Reacțiile care stau la baza acestor metode sînt determinate de acțiunea oxidantă a unor substanțe cum sînt: $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $KBrO_3$.

Aceste substanțe, în soluție apoasă, reacționează cu alte substanțe care au proprietăți reducătoare, permițînd determinarea cantitativă a unor ioni. Ca și în analiza bazată pe reacții de neutralizare, pentru ca o reacție redox să poată fi utilizată în scopuri cantitative trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

— să fie totală,
— să se petreacă cu viteză mare,
— să permită ușor sesizarea punctului de echivalență.

În ceea ce privește alegerea indicatorului pentru determinarea punctului de echivalență, în cazul acestor metode, de cele mai multe ori, rolul de indicator îl joacă ionii colorați ai oxidantului sau ai reducătorului (în manganometrie ionul MnO_4^-). Uneori se folosesc și indicatori specifici (difenilamină, acid difenil-amino sulfuric, amidon).

6.4.1.1. *Permanganometria*

Metodele de determinare cantitativă în acest caz utilizează o soluție de permanganat de potasiu 0,1 N. Potențialul de oxido-reducere al permanganatului variază în funcție de *p*H. La *p*H = 0, adică în mediu acid, reacția la care participă permanganatul este:



$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

După cum se vede, în reacție se transferă 5 electroni. Echivalentul-gram al permanganatului de potasiu în acest caz va fi:

$$E = \frac{158{,}038}{5} = 31{,}607 \text{ g} \approx 32 \text{ g}$$

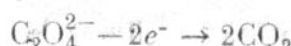
Prepararea soluției de permanganat, 0,1 N.

Se cîntăresc la balanța tehnică 3,2 g $KMnO_4$, se dizolvă într-un litru de apă distilată și se lasă la întuneric cîteva zile. Sticla în care se prepară soluția trebuie să fie foarte curată. După acest interval de timp se filtrează soluția printr-un creuzet cu masă filtrantă (nu pe filtru de hîrtie, deoarece acesta reacționează cu permanganatul).

Filtrarea are drept scop îndepărtarea urmelor de MnO_2 rezultate din descompunerea $KMnO_4$. Soluția de permanganat filtrată se păstrează apoi în sticle brune cu dop rodat.

Stabilirea titrului soluției de permanganat 0,1 N.

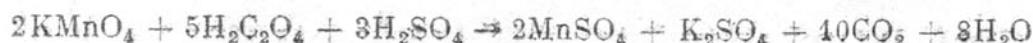
Titrul soluției de permanganat se poate determina cu substanțe etalon ca: acid oxalic, oxalat de sodiu, sare Mohr. Acidul oxalic participă la reacție ca reducător, după schema:



$$C_2O_4^{2-} - 2e^- \rightarrow 2CO_2$$

Echivalentul-gram va fi: $E = \frac{126{,}065}{2} = 63{,}033$ g.

Reacţia care are loc între permanganatul de potasiu şi acidul oxalic în mediu acid este redată de ecuaţia:



$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$$

Materiale necesare:

— biuretă cu robinet
— pahar conic 250 ml
— cilindru gradat 20 ml
— trepied
— sită azbest
— bec de gaz
— H_2SO_4 20%
— soluţie $KMnO_4$ 0,1 N
— $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$

Experienţă. Se cîntăresc la balanţa analitică probe de 0,1—0,2 g acid oxalic, se dizolvă în 50 ml apă distilată în pahar conic, se adaugă cu cilindru gradat 15 ml soluţie de acid sulfuric 20% şi se încălzeşte pe sită pînă la 80°C.

Soluţia de permanganat se pune în biureta clătită în prealabil cu soluţia de titrare (biureta trebuie să fie cu robinet, deoarece permanganatul atacă cauciucul).

La început se adaugă puţină soluţie de permanganat, deoarece viteza de reacţie este mică şi ionii de Mn^{2+} se formează încet. Următoarea picătură de permanganat nu se adaugă decît după ce soluţia agitată devine incoloră. Drept indicator se foloseşte culoarea ionului permanganic. Titrarea se conduce la cald, pînă ce prima picătură de permanganat colorează soluţia în roz slab.

Titrul soluţiei de permanganat se va calcula după formula:

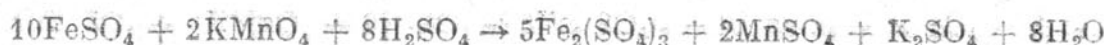
$$T = \frac{a \cdot 31,606}{n \cdot 63,034},$$

de unde a sînt grame de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ cîntărite şi n este numărul de mililitri soluţie de permanganat utilizaţi la titrare.

Temă. Cum se va putea determina factorul soluţiei de permanganat de potasiu, dacă pentru titrare se iau probe de soluţie de acid oxalic preparată la balon cotat şi avînd normalitate exactă?

Determinarea ionilor Fe^{2+}:

Ecuaţia reacţiei care are loc este:



$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Această reacţie stă la baza metodelor de determinare rapidă a conţinutului în fier al aliajelor, minereurilor, metalelor, silicaţilor precum şi pentru determinarea purităţii sulfatului feros folosit ca mordant.

Materiale necesare:

— pahar conic
— cilindru gradat
— biuretă cu robinet
— trepied
— sită azbest
— bec de gaz
— $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (sare Mohr)
— H_2SO_4 soluţie 20%
— $KMnO_4$ 0,1 N

Experienţă. Se iau probe ce conţin Fe^{2+} (0,1 g sare Mohr) în paharul conic, se diluează la 50 ml cu apă distilată, se adaugă 15—20 ml soluţie 20% acid sulfuric. După ce se încălzeşte paharul pe sită la 80°, se titrează cu soluţie de permanganat pînă a culoarea roz slab. Cantitatea de fier din probă va fi:

$$g\ Fe = \frac{n \cdot T \cdot 55,84}{31,606}$$

n = numărul de mililitri soluţie $KMnO_4$ folosiţi la titrare,
T = titrul soluţiei de $KMnO_4$.

Atenție! Se poate prepara o soluție de sare Mohr de concentrație dorită la balon cotat și de aici se pot da probe elevilor.

Temă. Determinați puritatea acidului oxalic, prin titrare cu o soluție de permanganat. Exprim ți conținutul de acid oxalic în procente.

6.4.1.2. *Iodometria*

Iodometria este tot o metodă cantitativă de dozare cu multiple utilizări. Reacția care stă la baza metodei este:



$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

Titrimetria iodometrică are două clase de metode:

1. metode care studiază posibilitățile de dozare a reducătorilor prin oxidare cu o soluție de iod,

2. metode în care sub influența caracterului oxidant al altor substanțe iodul este pus în libertate din iodura de potasiu și apoi titrat cu tiosulfat.

Prepararea soluției de iod și determinarea titrului.

O soluție iod 0,1 N se obține prin cîntărirea la balanța analitică a unei cantități de 12,6920 g iod sublimat. Această cantitate se trece cu ajutorul unei pîlnii în balonul cotat de 1 litru, se adaugă 25 g KI pură și 50 ml apă. Se agită bine pînă la dizolvarea completă a iodului și numai după aceea se adaugă apă distilată pînă la semn. Dacă nu există iod (etalon) pur în laborator, soluția se prepară la o sticlă de 1 litru și se determină titrul cu o soluție de tiosulfat.

Prepararea soluției de tiosulfat.

O soluție 0,1 N de tiosulfat conține 24,8 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ la 1000 ml apă. Soluția de tiosulfat se prepară prin cîntărire la balanța tehnică a 24,8 g tiosulfat care se dizolvă în apă distilată. Sticla în care se prepară soluția trebuie să fie foarte curată, să fie bine spălată cu apă distilată și mai ales să nu aibă urme de acid care descompune rapid tiosulfatul.

Titrul soluției se determină după 8—14 zile de la preparare.

Ca indicator în iodometrie se folosește o soluție de amidon 0,5%. Soluția de amidon se prepară prin dizolvarea a 2 g amidon în 50 ml apă. Dacă este nevoie se filtrează soluția, iar în sticla în care se colectează filtratul se pune puțină iodură mercurică pentru conservare.

Determinarea titrului soluției de tiosulfat.

Titrul soluției de tiosulfat se poate determina cu ajutorul soluției de iod de normalitate exactă, preparată la balon cotat.

Materiale necesare:

— pahare conice de 250 ml
— biuretă cu robinet
— biuretă cu cauciuc
— soluție de iod 0,1 N
— soluție de tiosulfat 0,1 N
— soluție de amidon 0,5%.

Cu o biuretă cu robinet curată se iau probe de 10 ml soluție de iod, se diluează cu 30 ml apă distilată și se titrează cu tiosulfat pînă cînd soluția din pahar devine galbenă deschis. Se adaugă 5 ml soluție amidon (indicator) și se continuă titrarea, agitînd puternic, pînă cînd o picătură de tiosulfat decolorează net soluția. (Soluția de iod cu amidon se colorează în albastru chiar atunci cînd iodul este în urme.)

Știind că factorul soluției de iod este 1,000 se poate calcula factorul soluției de tiosulfat după formula:

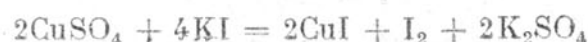
$$V_I \cdot F_I = V_{Na_2S_2O_3} \cdot F_{Na_2S_2O_3}$$

Determinarea factorului soluției de iod.

În cazul în care nu se poate obține o soluție de iod de normalitate exactă, factorul soluției de iod se determină cu o soluție de tiosulfat cu factor cunoscut. Se lucrează exact ca la determinarea factorului soluției de tiosulfat.

Determinări iodometrice. Dozarea cuprului.

Reacția care stă la baza acestei metode este:



$$2CuSO_4 + 4KI = 2CuI + I_2 + 2K_2SO_4$$

Materiale necesare:

- biuretă
- pahar conic 200 ml
- $CuSO_4 \cdot 5H_2O$
- soluție de tiosulfat 0,1 N, cu titrul cunoscut
- soluție de amidon 0,5%
- KI
- KSCN soluție 0,1 N.

Experiență. Într-un flacon conic în care se găsește soluția slab acidă de sare de cupru 0,1 g se adaugă o cantitate de KI de 40 ori mai mare decît cea rezultată din raportul stoechiometric al reacției. Se observă că se separă imediat iodura cuproasă albă și iod. Iodul pus în libertate se titrează apoi cu tiosulfat. Deoarece iodul se absoarbe puternic pe precipitat, sfîrșitul titrării se observă greu. În consecință, spre sfîrșitul titrării, cînd s-a decolorat soluția, se adaugă 10 ml soluție KSCN 0,1 N, cînd se formează un strat de sulfocianură cuproasă mai insolubilă decît iodura cuproasă. Aceasta determină ca iodul înglobat în precipitat să treacă în soluție și să se obțină un viraj net. Spre sfîrșit se adaugă amidon și se titrează pînă la decolorarea soluției. Cantitatea de cupru din probă se poate calcula astfel:

$$g\ Cu = \frac{n.T.\ 63,56}{126,92}$$

6.5. Aplicații ale proceselor redox în tehnologia chimică

6.5.1. Electroliza soluțiilor de clorură de sodiu

Procesele redox au o largă aplicare, ele stau la baza unor procese electrochimice de obținere a produselor anorganice de mare importanță tehnică și economică.

Pentru exemplificare, în paginile ce urmează se vor descrie procedeele electrochimice industriale de obținere a sodei caustice, a clorului și hidrogenului, plecînd de la clorura de sodiu ca materie primă.

În țara noastră soda caustică se obține prin următoarele procedee electrochimice:

- cu catod lichid (Hg),
- cu catod solid (Fe) (cu diafragmă).

6.5.1.1. *Procedeul cu catod de mercur*

Prin electroliza soluției apoase de clorură de sodiu se obține hidroxid de sodiu, ca produs principal.

Saramura, înainte de a fi supusă electrolizei, se purifică cu lapte de var și sodă în vederea îndepărtării ionilor de Ca^{2+} și Mg^{2+}, care provin din apă. Electroliza se realizează într-un electrolizor ca cel din figura 6.3.

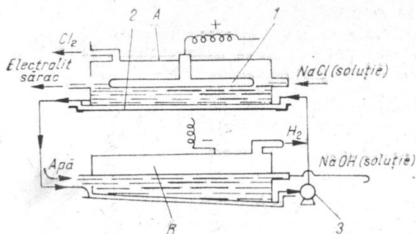


Fig. 6.3. Schema electrolizorului cu catod de mercur:
A — *corp electrolizor;*
B — *descumpănător;*
1 — *anod de grafit;*
2 — *mercur;*
3 — *pompă de recirculare a mercurului.*

Procesul de electroliză decurge în două stadii: în electrolizorul *A* și în aparatul de descompunere al amalgamului *B*.

În soluție există ionii Na^+, Cl^-, OH^- și H_3O^+. Potențialul de descărcare al Cl^- este $+1{,}35$ V, iar al Na^+ este $-2{,}71$ V. În aceste condiții la catod se descarcă Na^+, formînd cu mercurul amalgam. Hidrogenul nu se poate descărca pe catodul de mercur, avînd un potențial de descărcare mare (variază în funcție de densitatea de curent între 1,06 și 1,108 V).

La electrozi au loc procesele:

— *la anod* descărcarea ionilor de clor: $2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2\uparrow$

— *la catod* descărcarea ionilor de Na^+ cu formarea amalgamului de



sodiu: $Na^+ + e^- + nHg \rightarrow NanHg$

Amalgamul format (conține 0,1—0,15% Na) se trece în baia de descompunere, unde este tratat cu apă la 105°C, formînd o soluție de sodă caustică și hidrogen.

$$NanHg + H_2O = NaOH + 1/2\ H_2\uparrow + nHg$$

Leșia de hidroxid de sodiu (60%) se trece în rezervoare, se concentrează și apoi se topește și se ambalează în butoaie metalice.

Hidrogenul degajat la tratarea amalgamului cu apă se colectează.

Mercurul rămas în baie, după descompunerea amalgamului, este recirculat prin pompa *3*.

Electrolizorul lucrează la o tensiune de 3,8—4,2 V, o intensitate de curent de 10 000—100 000 A și o densitate de curent de 2 000—3 000 A/m².

Concentrația soluției de NaCl este de 305—310 g/l.

6.5.1.2 *Procedeul cu diafragmă*

În acest procedeu celula de electroliză este constituită dintr-un catod de fier, un anod de grafit și o diafragmă confecționată dintr-un material poros (fig. 6.4). Diafragma are rolul de a separa spațiul anodic de cel catodic, permițînd însă circulația soluției de clorură de sodiu din spațiul anodic spre cel catodic. Celula se alimentează cu soluție de clorură de sodiu prin spațiul anodic, iar soluția de hidroxid de sodiu (12% NaOH) se scurge din spațiul catodic. Diafragma împiedică amestecarea Cl_2 cu soluția de NaOH, fenomen care ar duce la formarea de produși secundari.

Reacțiile care au loc sînt:

— *la anod* $2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2\uparrow$

— *la catod* $2H_2O + 2e^- = H_2\uparrow + 2OH^-$

În acest procedeu Na^+ nu se descarcă pe catodul de fier și rămîne în soluție, unde împreună cu ionii de OH^-, rezultați din ionizarea apei, formează NaOH.

Tensiunea aplicată la electrozi este de 3,8 V, intensitatea este de 1 000 A.

Soluția de NaOH rezultată se purifică prin evaporare, în scopul cristalizării NaCl. Clorura de sodiu se filtrează, iar leșia se concentrează.

La noi în țară se fabrică sodă caustică la Combinatul chimic din Tîrnăveni, Uzinele chimice Turda, Combinatul chimic Govora și la Combinatul chimic Borzești, unde este una dintre cele mai moderne instalații de electroliză din Europa.

Clorul rezultat în urma electrolizei soluției de clorură de sodiu este utilizat la fabricarea acidului clorhidric, clorurei de var, hipocloriților, cloraților și în sinteze organice, la obținerea de insecticide, coloranți, solvenți etc.

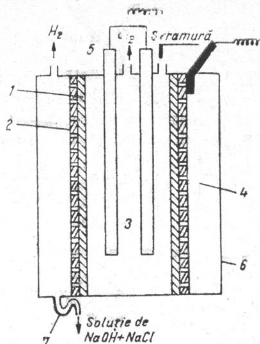


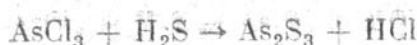
Fig. 6.4. Schema electrolizorului cu diafragmă:

1 — *diafragmă;* 2 — *catod;* 3 — *spațiu anodic;* 4 — *spațiu catodic;* 5 — *anod.*

Hidrogenul obținut la electroliză este folosit la sinteza acidului clorhidric, la hidrogenarea grăsimilor și a compușilor nesaturați în industria chimică organică, ca agent reducător etc.

Întrebări cu răspuns la alegere

1. Cînd ecuația:



$$AsCl_3 + H_2S \rightarrow As_2S_3 + HCl$$

este corect scrisă, care este coeficientul cu care HCl apare în reacție?

(a) 3,
(b) 4,
(c) 5,
(d) 6.

2. Azotul cu numărul de oxidare −3 se găsește în compusul:

(a) NO_2,
(b) NH_3,
(c) HNO_2,
(d) HNO_3.

3. Un compus al fierului este oxidat; este posibilă o singură schimbare:

(a) de la Fe^{3+} la Fe^{2+},
(b) de la Fe^{3+} la Fe^0,
(c) de la Fe^{2+} la Fe^0,
(d) de la Fe^{2+} la Fe^{3+}.

4. În reacția: $Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$ substanța oxidată este:

(a) Zn,
(b) HCl,
(c) $ZnCl_2$,
(d) H_2.

5. În următoarea reacție: $C_2H_2 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$, dacă se stabilesc corect coeficienții reacției, numărul atomilor de oxigen în ambele părți ale ecuației este egal cu:

(a) 4,
(b) 6,
(c) 8,
(d) 10.

6. Acidul cloros are formula $HClO_2$. Acidul hipocloros are formula:

(a) HCl,
(b) $HClO$,
(c) $HClO_3$.

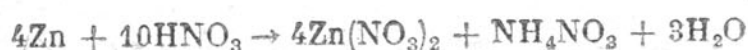
7. Starea de oxidare a cromului în $K_2Cr_2O_7$ este:

(a) -3,
(b) $+6$,
(c) $+9$,
(d) $+12$.

8. În reacția: $2NaBr + Cl_2 \rightarrow 2NaCl + Br_2$ ionul bromură:

(a) este redus,
(b) este agent oxidant,
(c) este agent reducător,
(d) pierde electronii.

9. În reacția:



$$4Zn + 10HNO_3 \rightarrow 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

numărul de oxidare al azotului se schimbă de la:

(a) -1 la $+1$,
(b) $+3$ la $+5$,
(c) $+5$ la -3,
(d) $+5$ la $+3$.

10. Care din următoarele reacții nu este o reacție redox?

(a) $Zn + HCl$,
(b) $AgNO_3 + HCl$,
(c) $H_2 + Cl_2$,
(d) $NaBr + Cl_2$.

11. Dacă în ecuația: $HI + H_2SO_4 \rightarrow H_2S + I_2 + H_2O$ coeficienții reacției sînt corect calculați, coeficientul HI este:

(a) 2,
(b) 4,
(c) 6,
(d) 8.

12. Una din următoarele substanțe funcționează ca agent reducător:

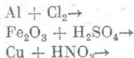
(a) H_2S,
(b) $Fe_2(SO_4)_3$,
(c) $SnCl_4$,
(d) Cl_2.

Probleme

1. Care este numărul de oxidare al manganului în $KMnO_4$?

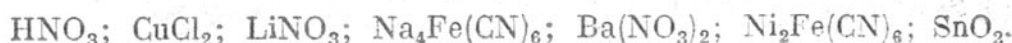
2. Care este numărul de oxidare al cromului în $K_2Cr_2O_7$?

3. Calculați coeficienții următoarelor reacții și scrieți produșii ce rezultă:



$Al + Cl_2 \rightarrow$
$Fe_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow$
$Cu + HNO_3 \rightarrow$

4. Determinați numărul de oxidare al fiecărui element ce intră în structura următoarelor formule:



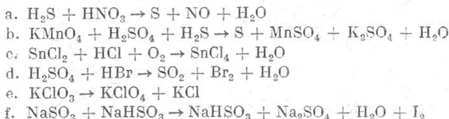
HNO_3; $CuCl_2$; $LiNO_3$; $Na_4Fe(CN)_6$; $Ba(NO_3)_2$; $Ni_2Fe(CN)_6$; SnO_2.

5. Scrieți ecuațiile reacțiilor și stabiliți coeficienții:



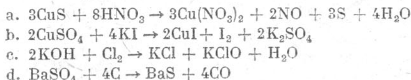
$K + H_2O \rightarrow$ | $Mg + H_2SO_4 \rightarrow$
$CuO + H_2 \rightarrow$ | $HgO \rightarrow$
$FeS + HCl \rightarrow$ | $Na_2S + HCl \rightarrow$
$Fe + O_2 \rightarrow$

6. Stabiliți coeficienții următoarelor reacții redox:



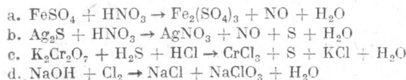
a. $H_2S + HNO_3 \rightarrow S + NO + H_2O$
b. $KMnO_4 + H_2SO_4 + H_2S \rightarrow S + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$
c. $SnCl_2 + HCl + O_2 \rightarrow SnCl_4 + H_2O$
d. $H_2SO_4 + HBr \rightarrow SO_2 + Br_2 + H_2O$
e. $KClO_3 \rightarrow KClO_4 + KCl$
f. $NaSO_3 + NaHSO_3 \rightarrow NaHSO_3 + Na_2SO_4 + H_2O + I_2$

7. Folosind numerele de oxidare găsiți oxidantul și reducătorul în următoarele reacții:



a. $3CuS + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 3S + 4H_2O$
b. $2CuSO_4 + 4KI \rightarrow 2CuI + I_2 + 2K_2SO_4$
c. $2KOH + Cl_2 \rightarrow KCl + KClO + H_2O$
d. $BaSO_4 + 4C \rightarrow BaS + 4CO$

8. Pentru reacțiile următoare precizați:
— care este agentul oxidant,
— care este agentul reducător, și stabiliți apoi coeficienții.



a. $FeSO_4 + HNO_3 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + NO + H_2O$
b. $Ag_2S + HNO_3 \rightarrow AgNO_3 + NO + S + H_2O$
c. $K_2Cr_2O_7 + H_2S + HCl \rightarrow CrCl_3 + S + KCl + H_2O$
d. $NaOH + Cl_2 \rightarrow NaCl + NaClO_3 + H_2O$

7

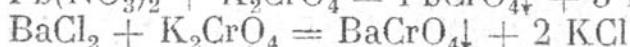
REACȚII CU FORMARE DE PRECIPITAT

În studiul reacțiilor chimice un loc important îl ocupă acele reacții ce au ca rezultat formarea unui compus greu solubil, un precipitat. Se cunoaște faptul că o serie de ioni în soluție pot reacționa între ei, pentru a forma precipitate.

Experiența 1. Se iau trei eprubete în care se introduc cîte 5 ml din următoarele soluții apoase: $AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$ și respectiv $BaCl_2$ (vezi concentrația soluțiilor în anexa 2). Se adaugă după aceea în fiecare eprubetă 2—3 ml dintr-o soluție de K_2CrO_4; se observă apariția precipitatelor de cromați ale celor trei cationi: Ag_2CrO_4 roșu-brun, $PbCrO_4$ și $BaCrO_4$ galbene.

Ecuațiile reacțiilor care au avut loc sînt:


$$2\,AgNO_3 + K_2CrO_4 = Ag_2CrO_4\downarrow + 2\,KNO_3$$

$$Pb(NO_3)_2 + K_2CrO_4 = PbCrO_4\downarrow + 3\,KNO_3$$

$$BaCl_2 + K_2CrO_4 = BaCrO_4\downarrow + 2\,KCl$$

Experiența 2. În două pahare cilindrice de 100 ml se introduc, pe rînd, cîte 5 ml din soluțiile următoare: $Pb(NO_3)_2$, $BaCl_2$. Se diluează fiecare din soluțiile din pahar cu cîte 50 ml apă distilată. După realizarea acestei operații se adaugă în fiecare pahar, cu pipeta, cîte 2—3 picături de H_2SO_4 diluat. Se observă că apare o tulbureală. Dacă se continuă să se adauge din soluția de acid sulfuric, se vede că precipitarea devine din ce în ce mai abundentă.

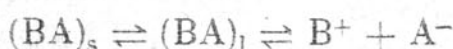
Se lasă un timp să se depună precipitatele obținute și în soluțiile limpezi se lasă să mai cadă 1—2 picături din soluția de H_2SO_4. Continuînd această operație se ajunge, la un moment dat, ca la adăugarea unei noi cantități de H_2SO_4 să nu se mai observe formarea de precipitat.

Aceste două experiențe au demonstrat că fenomenul de precipitare este un fenomen complex, care are loc în mai multe faze.

La început, prin adăugarea de cantități mici de reactiv, H_2SO_4, s-a format un precipitat în cantitate mică. Prin adaos în continuare de reactiv de precipitare, H_2SO_4, soluția devine saturată și apoi suprasaturată. Precipitarea este terminată în momentul în care între precipitatul depus și soluția saturată se stabilește un echilibru dinamic, cînd numărul ionilor care se depun pe suprafața precipitatului (în unitatea de timp și la temperatură constantă) este egal cu numărul ionilor care trec în soluție în aceeași unitate de timp.

7.1. Produsul de solubilitate

Notînd cu BA sarea greu solubilă, iar ionii săi cu B^+ și A^-, în soluția saturată va exista echilibrul:


$$(BA)_s \rightleftharpoons (BA)_l \rightleftharpoons B^+ + A^-$$

Aplicînd legea acțiunii maselor la această reacție de echilibru, rezultă:

$$\frac{[B^+][A^-]}{[BA]} = K \qquad (1)$$

[BA] este o mărime constantă, reprezintă concentrația fazei solide și se poate trece în valoarea lui K. În aceste condiții reacția (1) ia forma:

$$[B^+][A^-] = K[BA] = P_{sBA} \qquad (2)$$

Aceasta este expresia generală a produsului de solubilitate a unui electrolit greu solubil, de forma BA.

Știind că produsul de solubilitate este mărimea care indică posibilitatea de a trece un ion într-o formă greu solubilă, se precizează că are o importanță deosebită cunoașterea acestei mărimi în alegerea metodelor de analiză calitativă și cantitativă, precum și în separarea unor săruri în industria de îngrășăminte, produse clorosodice etc. Din valoarea produsului de solubilitate se poate calcula solubilitatea compusului, notată cu S. Aceasta se exprimă în grame la litru, sau în moli la litru.

$$[B^+] = [A^-] = S$$

Relația între P_{sBA} și S apare evidentă:

$$P_{sBA} = [B^+]^2 = [A^-]^2 = S^2$$

De aici se poate calcula concentrația în ioni-g/l pentru ionii electrolitului de tip BA

$$[B^+] = [A^-] = S = \sqrt{P_{sBA}}$$

În tabelul 7.1 se dau cîteva valori ale produselor de solubilitate ale unor compuși greu solubili.

Tabel 7.1

Produsele de solubilitate ale unor substanțe în moli/l, la temperatura de 25°C

Fluoruri		Ioduri		Cromați (continuare)	
BaF_2	$2,4 \cdot 10^{-5}$	PbI_2	$8,3 \cdot 10^{-9}$	Ag_2CrO_4	$1,9 \cdot 10^{-12}$
MgF_2	$8 \cdot 10^{-8}$	AgI	$8,5 \cdot 10^{-17}$	$PbCrO_4$	$2 \cdot 10^{-16}$
PbF_2	$4 \cdot 10^{-8}$	Hg_2I_2	$4,5 \cdot 10^{-29}$		
SrF_2	$7,9 \cdot 10^{-10}$				
CaF_2	$3,9 \cdot 10^{-11}$			Carbonați	
		Sulfați		$NiCO_3$	$1,4 \cdot 10^{-7}$
		$CaSO_4$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$CaCO_3$	$4,7 \cdot 10^{-9}$
Cloruri		Ag_2SO_4	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$BaCO_3$	$1,6 \cdot 10^{-9}$
$PbCl_2$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$SrSO_4$	$7,6 \cdot 10^{-7}$	$SrCO_3$	$7 \cdot 10^{-10}$
$AgCl$	$1 \cdot 10^{-10}$	$PbSO_4$	$2 \cdot 10^{-8}$	$CuCO_3$	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Hg_2Cl_2	$1,1 \cdot 10^{-18}$	$BaSO_4$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$ZnCO_3$	$2 \cdot 10^{-10}$
				$MnCO_3$	$8,8 \cdot 10^{-11}$
Bromuri		Cromați		$FeCO_3$	$2,1 \cdot 10^{-11}$
$PbBr_2$	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$SrCrO_4$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	Ag_2CO_3	$8,2 \cdot 10^{-12}$
$AgBr$	$5,0 \cdot 10^{-13}$	Hg_2CrO_4	$2 \cdot 10^{-9}$	$CdCO_3$	$5,2 \cdot 10^{-12}$
Hg_2Br_2	$1,3 \cdot 10^{-22}$	$BaCrO_4$	$8,5 \cdot 10^{-11}$	$PbCO_3$	$1,5 \cdot 10^{-15}$

Carbonaţi (continuare)		Hidroxizi (continuare)		Sulfuri (continuare)	
$MgCO_3$	$1 \cdot 10^{-15}$	$Zn(OH)_2$	$4,5 \cdot 10^{-17}$	SnS	$1 \cdot 10^{-26}$
Hg_2CO_3	$9,0 \cdot 10^{-15}$	$Cu(OH)_2$	$1,6 \cdot 10^{-19}$	CdS	$1 \cdot 10^{-28}$
		$Hg(OH)_2$	$3 \cdot 10^{-26}$	PbS	$4,2 \cdot 10^{-28}$
Hidroxizi		$Sn(OH)_2$	$3 \cdot 10^{-27}$	CuS	$8 \cdot 10^{-37}$
$Ba(OH)_2$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$Cr(OH)_3$	$6,7 \cdot 10^{-31}$	Ag_2S	$5,5 \cdot 10^{-51}$
$Sr(OH)_2$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$Al(OH)_3$	$5 \cdot 10^{-33}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-54}$
$Ca(OH)_2$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$Fe(OH)_3$	$6 \cdot 10^{-38}$	Bi_2S_3	$1,6 \cdot 10^{-72}$
$Ag(OH)_2$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$Co(OH)_3$	$2,5 \cdot 10^{-43}$		
$Mg(OH)_2$	$6 \cdot 10^{-12}$				
$Mn(OH)_2$	$2 \cdot 10^{-13}$	Sulfuri		Fosfaţi	
$Cd(OH)_2$	$2 \cdot 10^{-14}$	MnS	$7 \cdot 10^{-16}$	Ag_3PO_4	$1,8 \cdot 10^{-18}$
$Pb(OH)_2$	$4,2 \cdot 10^{-15}$	FeS	$4 \cdot 10^{-19}$	$Sr_3(PO_4)_2$	$1 \cdot 10^{-31}$
$Fe(OH)_2$	$1,8 \cdot 10^{-15}$	NiS	$3 \cdot 10^{-21}$	$Ca_3(PO_4)_2$	$1,3 \cdot 10^{-32}$
$Co(OH)_2$	$2,5 \cdot 10^{-16}$	CoS	$5 \cdot 10^{-22}$	$Ba_3(PO_4)_2$	$6 \cdot 10^{-39}$
$iN(OH)_2$	$1,6 \cdot 10^{-16}$	ZnS	$2,5 \cdot 10^{-22}$	$Pb_3(PO_4)_2$	$1 \cdot 10^{-54}$

Se observă din tabel că valoarea produsului de solubilitate pentru o serie de compuşi variază în limite foarte largi, ceea ce înseamnă că solubilitatea electroliţilor variază în acelaşi mod.

După solubilitatea în apă electroliţii pot fi împărţiţi în trei grupe:

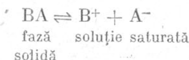
a. electroliţi greu solubili, cu $S \leqslant 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l

b. electroliţi cu solubilitate medie, cu $S \geqslant 1 \cdot 10^{-2}$ mol/l

c. electroliţi uşor solubili.

Se poate afirma că nu există substanţe *insolubile*, ci numai substanţe *greu solubile*.

În practica analizelor de laborator este important să se cunoască comportarea sistemului:



$$\underset{\text{fază solidă}}{BA} \rightleftharpoons \underset{\text{soluţie saturată}}{B^+ + A^-}$$

în care substanţa BA este un electrolit greu solubil.

Într-un astfel de sistem, cînd soluţia saturată a electrolitului greu solubil se găseşte în contact cu faza solidă, dacă variază concentraţia unui singur ion, echilibrul sistemului se deplasează într-un sens sau altul:

— la mărirea concentraţiei ionilor, echilibrul se deplasează de la dreapta la stînga şi o anumită parte din electrolit precipită;

— la micşorarea concentraţiei ionilor echilibrul se deplasează de la stînga la dreapta şi are loc dizolvarea fazei solide.

Concluzia este că dacă produsul concentraţiei ionilor exprimată în moli/l depăşeşte valoarea produsului de solubilitate, are loc precipitarea electrolitului; dacă produsul concentraţiei ionilor nu atinge valoarea produsului de solubilitate, electrolitul nu precipită, iar în prezenţa fazei solide acesta trece în soluţie.

Exemplu. Dacă într-o soluţie 0,01 M de $Pb(NO_3)_2$ se introduc 0,01 moli de H_2SO_4, produsul concentraţiei ionilor este: $[Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 0,01 \cdot 0,01 = 1 \cdot 10^{-4}$ ioni-g/l şi întrece astfel valoarea produsului de solubilitate a $PbSO_4$,

care este $P_{s_{PbSO_4}} = 2 \cdot 10^{-8}$. Majoritatea ionilor de plumb precipită sub formă de $PbSO_4$, iar în soluție concentrația lor devine:

$$[Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}] = \sqrt{P_{s_{PbSO_4}}} = \sqrt{2 \cdot 10^{-8}} = 1{,}4 \cdot 10^{-4} \text{ ioni-g/l.}$$

Pentru a asigura precipitarea mai completă a ionului Pb^{2+}, se adaugă un exces de H_2SO_4 (0,05 mol/l). În acest caz concentrația ionului Pb^{2+} în soluție scade și devine egală cu:

$$[Pb^{2+}] = \frac{P_{s_{PbSO_4}}}{[SO_4^{2-}]} = \frac{2 \cdot 10^{-8}}{5 \cdot 10^{-2}} = 0{,}4 \cdot 10^{-6} \text{ ioni-g/l}$$

Teme. *1)* Considerînd valorile produsului de solubilitate trecute în tabelul 7.1, precizați sub ce formă se pot precipita complet din soluțe apoasă următorii ioni: Ag^+, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Cu^+ și Cu^{2+}, Pb^{2+}.

2) Introduceți în două eprubete cîte 2—3 ml soluție de $CaCl_2$ și adăugați apoi în prima eprubetă 2—3 ml soluție K_2CrO_4, iar în cea de-a doua 2—3 ml soluție de $(NH_4)_2C_2O_4$.

Ce observați?

— Scrieți ecuațiile reacțiilor ce au avut loc.

— Explicați cele observate, ținînd seama de datele din tabelul 7.1 referitoare la valoarea produsului de solubilitate.

7.2. Calcularea produsului de solubilitate pentru alte tipuri de electroliți

1. *Electrolitul de tipul* B_2A prezintă în soluție apoasă saturată numai ioni în echilibru cu faza solidă.



$$B_2A \rightleftharpoons 2B^+ + A^{2-}$$

La echilibru, aplicînd legea acțiunii maselor:

$$\frac{[B^+]^2[A^{2-}]}{[B_2A]} = K$$

În soluția saturată a sării B_2A, pentru un anion există 2 cationi și deci:

$$[B^+] = 2[A^{2-}] \quad \text{și} \quad [A^-] = \frac{1}{2}[B^+]$$

Produsul de solubilitate este dat de relația:

$$P_{s_{B_2A}} = [B^+]^2[A^{2-}]$$

Se poate exprima concentrația ionilor existenți în funcție de $P_{s_{B_2A}}$:

$$[B^+] = \sqrt{\frac{P_{s_{B_2A}}}{[A^{2-}]}} \quad \text{și} \quad [A^{2-}] = \frac{P_{s_{B_2A}}}{[B^+]^2}$$

Efectuînd înlocuirile respective se calculează valoarea produsului de solubilitate în funcție de concentrația ionilor:

$$P_{s_{B_2A}} = \frac{1}{2}[B^+]^3 \quad \text{și} \quad P_{s_{B_2A}} = 4[A^{2-}]^3$$

Concentrația cationilor va fi calculată după relația:

$$[B^{+}] = \sqrt[3]{2P_{sB_2A}}$$

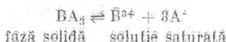
iar a anionului după relația:

$$[A^{2-}] = \sqrt[3]{\frac{P_{sB_2A}}{4}}$$

Solubilitatea molară a electrolitului se deduce evident din relația:

$$S = [A^{2-}] = \sqrt[3]{\frac{P_{sB_2A}}{4}}.$$

2. *Electrolitul de tipul* BA_3 va furniza în soluție ioni:



$$BA_3 \rightleftharpoons B^{3+} + 3A^{-}$$

fază solidă   soluție saturată

Efectuînd un calcul analog celui din exemplul precedent se deduc relațiile:

$$[B^{3+}] = \frac{1}{3}[A^{-}] \text{ și } [A^{-}] = 3[B^{3+}]$$

Produsul de solubilitate este:

$$P_{sBA_3} = [B^{3+}] \cdot [A^{-}]^3$$

De unde:

$$[B^{3+}] = \frac{P_{sBA_3}}{[A^{-}]^3} \text{ și } [A^{-}] = \sqrt[3]{\frac{P_{sBA_3}}{[B^{3+}]}}$$

dar:

$$P_{sBA_3} = \frac{1}{3}[A^{-}]^4 = 27[B^{3+}]^4$$

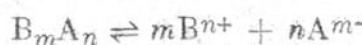
atunci:

$$[B^{3+}] = \sqrt[4]{\frac{P_{sBA_3}}{27}}$$

iar solubilitatea va fi:

$$S = [B^{3+}] = \sqrt[4]{\frac{P_{sBA_3}}{27}}$$

Din aceste exemple se ajunge la *formula generală* pentru produsul de solubilitate *a unei săruri de forma* B_mA_n. La echilibru există situația:



$$B_mA_n \rightleftharpoons mB^{n+} + nA^{m-}$$

Aplicînd legea acțiunii maselor, produsul de solubilitate este:

$$[B^{n+}]^m[A^{m-}]^n = P_{sB_mA_n}$$

Dacă se notează cu S (mol/l) solubilitatea sării B_mA_n atunci în soluția saturată vor fi: $m\,S$ ioni-g/l din cationii B^{n+} și nS ioni-g/l din anionii A^{m-}. Produsul de solubilitate se poate exprima sub o altă formă:

$$[mS]^m \cdot [nS]^n = P_{sB_mA_n}$$

7.3. Influența diferiților factori asupra solubilității precipitatelor

Efectul concentrației ionilor de hidrogen. Concentrația ionilor de hidrogen de foarte multe ori are o importanță mare în procesul de precipitare.

Experiență. Se iau în două eprubete cîte 2—3 ml din soluțiile apoase de $AgNO_3$ și $CaCl_2$.

În eprubeta cu soluția de $AgNO_3$ se adaugă acid clorhidric. Reacția care are loc este:



$$AgNO_3 + HCl = AgCl\downarrow + HNO_3$$

În eprubeta cu soluția de $CaCl_2$ se introduce acid oxalic. Reacția care are loc este:

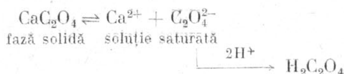


$$CaCl_2 + H_2C_2O_4 \rightleftharpoons CaC_2O_4\downarrow + HCl$$

În ambele cazuri se obțin precipitate, dar aceste reacții se pot discuta ca două cazuri diferite din punct de vedere al echilibrului ionic ce se stabilește în soluție și a influenței concentrației ionilor de hidrogen.

În primul caz reacția de precipitare are loc fără o variație apreciabilă a pH-ului soluției. Ionul Cl^-, cu care s-a realizat precipitarea, este anionul unui acid tare (HCl), iar în urma reacției a rezultat HNO_3, un acid de aceeași tărie, deci pH-ul soluției nu este influențat. Precipitatul de AgCl este deci stabil față de HNO_3 rezultat.

În cel de-al doilea caz procesul de precipitare al oxalatului de calciu este însoțit de dizolvarea parțială a precipitatului, datorită apariției HCl, în urma reacției chimice. HCl fiind un acid mai tare decît $H_2C_2O_4$, în mediu concentrația în ioni hidrogen $[H^+]$ este mare; acest fapt determină micșorarea concentrației în ioni oxalat $[C_2O_4^{2-}]$, furnizați de $H_2C_2O_4$, acid slab; în consecință nu se poate atinge produsul de solubilitate al CaC_2O_4 (egal cu $1 \cdot 10^{-10}$) pentru ca întreaga cantitate de Ca^{2+} să treacă sub formă de precipitat. Echilibrul sistemului



$$\underset{\text{fază solidă}}{CaC_2O_4} \rightleftharpoons \underset{\text{soluție saturată}}{Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}} \xrightarrow{2H^+} H_2C_2O_4$$

se deplasează de la stînga la dreapta, sub acțiunea ionilor de hidrogen, cu formarea moleculelor de $H_2C_2O_4$. Luînd în considerare concentrația ionilor $C_2O_4^{2-}$ în soluția saturată de CaC_2O_4:

$$[C_2O_4^{2-}] = [Ca^{2+}] = \sqrt{P_{sCaC_2O_4}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ ioni-g/l.}$$

și cunoscînd că valorile constantelor de disociere ale $H_2C_2O_4$ sînt:

$$K_1 = 7 \cdot 10^{-2} \quad \text{și} \quad K_2 = 6 \cdot 10^{-5}$$

se deduce:

$$K = K_1 \cdot K_2 = \frac{[H^+]^2 \cdot [C_2O_4^{2-}]}{[H_2C_2O_4]} = 4 \cdot 2 \cdot 10^{-6}$$

Concentrația acidului oxalic care se formează din $5 \cdot 10^{-5}$ ioni-g/l $C_2O_4^{2-}$ se poate considera cu aproximație egală cu $5 \cdot 10^{-5}$, iar la o concentrație a ionilor de hidrogen, $[H^+] = 0{,}1$, concentrația ionilor oxalat va fi:

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{5 \cdot 10^{-5} \cdot 4 \cdot 2 \cdot 10^{-6}}{0{,}01} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ ioni-g/l}$$

În consecință cantitatea de ioni oxalat este mai mică decît cea necesară atingerii valorii de $5 \cdot 10^{-5}$ ioni-g/l, care asigură precipitarea. Deci, în mediu acid, CaC_2O_4 nu precipită total, iar dacă se adaugă HCl, CaC_2O_4 se dizolvă.

În concluzie se poate afirma că solubilitatea tuturor sărurilor ce conțin anionul unui acid slab crește odată cu creșterea concentrației ionilor de hidrogen (se dizolvă în mediu acid).

Exemple: fluorurile, oxalații, unele sulfuri, carbonații etc.

Precipitarea hidroxizilor. Se realizează cu ajutorul unei soluții de hidroxid alcalin, sau soluție apoasă de amoniac. În aceste cazuri concentrația ionului HO^- depinde în primul rînd de concentrația ionului H^+, după relația:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

Diferiții cationi precipită din soluțiile lor sub formă de hidroxizi, la diferite valori ale *p*H-ului soluției, în funcție de valoarea produsului de solubilitate al hidroxizilor care se formează.

Experiență. Se iau într-o eprubetă 4 ml soluție de $MgCl_2$ 0,01 M și se adaugă cu picătura o soluție apoasă de NH_3.



$$MgCl_2 + 2\ NH_3 + 2\ H_2O = Mg(OH)_2 + 2\ NH_4Cl$$

Se observă că precipitarea are loc treptat și că, la prima picătură adăugată, precipitatul de $Mg(OH)_2$ se dizolvă la agitare. $Mg(OH)_2$ precipită numai cînd concentrația OH^- atinge valoarea

$$[HO^-] = \sqrt{\frac{P_{sMg(OH)_2}}{0{,}01}} = \sqrt{\frac{6 \cdot 10^{-12}}{1 \cdot 10^{-2}}} = 2 \cdot 5 \cdot 10^{-5},$$

adică la $pH = 9{,}4$ (se verifică cu hîrtia indicatoare de *p*H). Precipitarea totală se realizează cînd $[Mg^{2+}] \leqslant 1 \cdot 10^{-5}$ ioni-g/l, deci cînd:

$$[HO^-] = \sqrt{\frac{P_{sMg(OH)_2}}{1 \cdot 10^{-5}}} = \sqrt{6 \cdot 10^{-7}} = 8 \cdot 10^{-4},$$

adică la $pH = 10{,}9$.

Explicația este dată de faptul că în reacția dintre $MgCl_2$ și soluția apoasă de amoniac rezultă NH_4Cl, sarea unui acid tare (HCl) cu o bază slabă (NH_3). Datorită hidrolizei NH_4Cl, *p*H-ul soluției scade, determinînd o scădere a concentrației ionilor HO^-. În această situație, în soluția saturată de $Mg(OH)_2$, concentrația ionului HO^- este:

$$[OH^-] = \sqrt[3]{2P_{sMg(OH)_2}} = \sqrt[3]{2 \cdot 6 \cdot 10^{-12}} = 2 \cdot 10^{-4};$$

iar în prezența a 0,1 moli NH_4Cl

$$[OH^-] = \frac{2 \cdot 10^{-5} \cdot 2 \cdot 10^{-4}}{10^{-1}} = 4 \cdot 10^{-8},$$

deci mult prea mică pentru a atinge o valoare de $[HO^-] \sim 10^{-5}$ ioni-g/l necesară precipitării $Mg(OH)_2$.

Referindu-ne la faptul arătat mai sus, că $Mg(OH)_2$ precipită la $pH = 10{,}9$, se observă că în prezența clorurii de amoniu *p*H-ul soluției este egal cu 6, deci este mult prea acid. În consecință $Mg(OH)_2$ nu precipită în prezența sărurilor de amoniu. Precipitarea selectivă cu soluție apoasă de amoniac a hidroxizilor unor cationi, în prezența NH_4Cl, se bazează pe proprietatea

unor cationi de a forma hidroxizi la valori diferite ale pH-ului soluției. Proprietatea aceasta este utilizată în chimia analitică pentru separarea și identificarea diferiților ioni.

Astfel, se cunoaște că:

— hidroxizii următorilor cationi: Mg^{2+}, Mn^{2+}, Ag^{+}, Ca^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+} precipită la $pH \geqslant 7,5$ și nu sînt precipitați de amoniac în prezența clorurii de amoniu (amestec tampon);

— hidroxizii următorilor cationi: Sn^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+} precipită la $pH \leqslant 7,5$ și sînt precipitați total de amoniac în prezența NH_4Cl.

Precipitarea sulfurilor. Ionii metalelor grele au proprietatea de a forma cu H_2S sulfuri greu solubile. Precipitarea acestor sulfuri este influențată de pH-ul soluției, permițînd împărțirea în două grupe a cationilor acestor metale.

Din prima grupă fac parte cationii care pot precipita cu H_2S în mediu acid, avînd un produs de solubilitate foarte mic; de exemplu sulfurile metalelor Ag, Hg, Pb, Cu, Cd, As, Sb, Sn. Din grupa a II-a fac parte cationii care precipită cu H_2S în mediu neutru sau slab alcalinizat cu NH_4OH (sau cu $(NH_4)_2S$), avînd un produs de solubilitate mai mare; de exemplu sulfurile metalelor Co, Ni, Fe, Zn, Mn.

Experiență. Se introduc în 2 eprubete cîte 2—3 ml din soluțiile de $CuSO_4$ și $Pb(NO_3)_2$. Se adaugă în ambele eprubete cîte 1 ml HCl și apoi se trece un curent de H_2S. Se observă apariția precipitatelor de CuS și PbS de culoare neagră. Ecuațiile reacțiilor sînt:

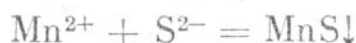


$$CuSO_4 + H_2S = CuS\downarrow + H_2SO_4$$



$$Pb(NO_3)_2 + H_2S = PbS\downarrow + 2\ HNO_3$$

Experiență. Se introduc în 2 eprubete cîte 2—3 ml din soluțiile de $MnSO_4$ și $FeCl_3$. Se alcalinizează cu o soluție apoasă de NH_3 și se trece un curent de H_2S, cînd precipită sulfurile: MnS — roz și Fe_2S_3 — neagră. Ecuațiile ionice sînt:



$$Mn^{2+} + S^{2-} = MnS\downarrow$$



$$2\ Fe^{3+} + 3\ S^{2-} = Fe_2S_3\downarrow$$

După obținerea sulfurilor se adaugă în fiecare eprubetă HCl 2N. Se observă dizolvarea acestora.

Pentru a explica cele observate în experiențele de mai sus este necesar să se țină seama de constantele de ionizare ale H_2S, de produsele de solubilitate ale sulfurilor care se formează și de efectul variației $[H^+]$ asupra mediului de reacție.

Acidul sulfhidric este un acid slab care ionizează în 2 trepte. Prima treaptă de ionizare este:



$$H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+$$

Aplicînd legea acțiunii maselor, expresia constantei de ionizare va fi:

$$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 1 \cdot 10^{-7}$$

în treapta a II-a se formează ionii:



$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$$

constanta de ionizare este:

$$K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1 \cdot 10^{-15}$$

Constanta totală de ionizare va fi:

$$\frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = K = K_1 \cdot K_2 = 1 \cdot 10^{-22}$$

deoarece gradul de ionizare al H_2S este foarte mic $[H_2S]$ se poate considera constantă și practic egală cu concentrația totală a H_2S și de aceea poate fi inglobată în constanta de ionizare. Se poate scrie:

$$[H^+]^2[S^{2-}] = K[H_2S] = 1 \cdot 10^{-22}[H_2S]$$

O soluție apoasă saturată de H_2S la temperatura camerei este socotită aproximativ de concentrația 0,1 mol/l H_2S, deci:

$$[H^+]^2[S^{2-}] = 1 \cdot 10^{-22} \cdot 1 \cdot 10^{-1} = 1 \cdot 10^{-23},$$

de unde se poate deduce

$$[S^{2-}] = \frac{1.10^{-23}}{[H^+]^2}$$

Deoarece prin adaos de acid sau bază se poate varia *p*H-ul soluției se observă că și $[S^{2-}]$ va putea varia în limite foarte mari. În tabelul 7.2 se dau cîteva valori pentru a exemplifica cele spuse.

Tabel 7.2

*p*H	0,5	1,5	2,4	3,7	4,7	7,0	9,3	13
$[S^{2-}]$	$1 \cdot 10^{-22}$	$1 \cdot 10^{-20}$	$1 \cdot 10^{-18}$	$1 \cdot 10^{-16}$	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-14}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-3}$

Din datele din tabel și cunoscînd produsul de solubilitate (tabel 7.1) se poate determina cantitatea necesară de H_2S pentru ca o sulfură să precipite într-un anumit mediu de reacție.

Astfel, știind că valoarea produsului de solubilitate a PbS este $4,2 \cdot 10^{-28}$ și că precipitarea unui ion este completă cînd concentrația lui rămasă în soluție este $\cong 10^{-5}$ ioni-g/l se poate găsi concentrația în S^{2-} și apoi valoarea corespunzătoare a *p*H-ului.

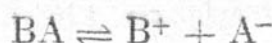
Astfel, dacă: $[Pb^{2+}] = 3 \cdot 10^{-15}$
atunci:

$$[S^{2-}] = \frac{P_{sPbS}}{[Pb^{2+}]} = \frac{4,2 \cdot 10^{-28}}{3 \cdot 10^{-15}} = 1,4 \cdot 10^{-13}$$

Consultînd datele din tabelul 7.2 reiese că valoarea *p*H-ului, în funcție de această concentrație a ionului S^{2-}, trebuie să fie $\cong 4$, ceea ce înseamnă că precipitarea PbS are loc în mediu acid.

Acest lucru constituie una din condițiile ce trebuie respectate pentru determinarea plumbului sub formă de PbS, în analiza chimică.

Influența ionului comun. În cazul unei săruri greu solubile de forma BA, în soluție saturată există următorul echilibru:



$$BA \rightleftharpoons B^+ + A^-$$

Așa cum s-a mai arătat, $P_{sBA} = [B^+][A^-]$,
de unde:

$$[B^+] = \frac{P_{sBA}}{[A^-]}$$

și

$$[A^-] = \frac{P_{sBA}}{[B^+]}$$

Se observă că mărind concentrația unuia din ioni, $[A^-]$ sau $[B^+]$, cu aceeași cantitate, se produce o scădere a solubilității sării BA. Dacă, de exemplu, în soluția saturată de AgCl (în care există un echilibru între precipitatul de AgCl și ionii Cl^- și ionii Ag^+) se introduce o cantitate mică în exces de ioni de Cl^- (soluție de NaCl), sub acțiunea ionului comun (Cl^-) din soluție începe să se depună o nouă cantitate de AgCl și ea va precipita în contnuare pînă ce produsul concentrației ionilor de Cl^- și Ag^+ rămași în soluție va egala produsul de solubilitate.

Un exemplu numeric va ilustra această considerație.

Știind că $P_{sAgCl} = 1 \cdot 10^{-10}$ și că în soluția saturată de AgCl se adaugă aceleași cantități din soluțiile de NaCl de concentrațiile 0,001 M, 0,01 M și 0,1 M se calculează $[Ag^+]$ și variația acesteia în prezența ionului comun.

$$[Ag^+] = \frac{P_{sAgCl}}{[Cl^-]} = \frac{10^{-10}}{0,001} = 10^{-7} \text{ ioni-g/l}$$

$$[Ag^+] = \frac{P_{sAgCl}}{[Cl^-]} = \frac{10^{-10}}{0,01} = 10^{-8} \text{ ioni-g/l}$$

$$[Ag^+] = \frac{P_{sAgCl}}{[Cl^-]} = \frac{10^{-10}}{0,1} = 10^{-9} \text{ ioni-g/l}$$

Dacă solubilitatea AgCl în soluție apoasă saturată este $\cong 10^{-5}$ mol/l, și deci $[Ag^+] \cong 10^{-5}$ ioni-g/l, atunci concentrația în ioni de Ag^+ în prezența soluției de NaCl 0,001 M se reduce de 100 ori, în prezența soluției 0,01 M se reduce de 1000 ori, ajungînd să se reducă de 10 000 ori în prezența soluției 0,1 M NaCl.

Concluzie. Sărurile care au ion comun cu ionii precipitatului determină micșorarea solubilității acestuia.

7.4. Aplicații ale reacțiilor de precipitare în analiza chimică. Analiza calitativă a unor cationi și anioni

În analiza calitativă elementele care se determină din combinațiile lor se împart în cationi și anioni.

În grupa *cationilor* intră ionii metalelor și gruparea amoniu, iar în grupa *anionilor* intră ionii nemetalelor și radicalii acizilor.

Atît cationii cît și anionii se împart în grupe analitice.

Atenție! Aceste grupe analitice nu au nimic comun cu grupele de elemente din sistemul periodic.

Împărțirea cationilor și anionilor în grupe analitice s-a făcut după:

— reactivul de grupă, în cazul cationilor;

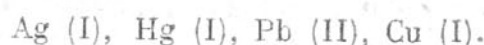
— solubilitatea în apă sau în acizi a sărurilor de argint și de bariu, în cazul anionilor.

Astfel se cunosc cinci grupe analitice la cationi și cinci grupe analitice la anioni

Reacțiile pe care se bazează analiza calitativă sînt în mare majoritate reacții cu formare de precipitate greu solubile. Multe din aceste reacții stau și la baza unor metode de determinare cantitativă a elementelor respective.

7.4.1. Clasificarea cationilor în grupe analitice

Grupa I, cu reactiv de grupă *acidul clorhidric*, cuprinde cationii elementelor ce formează cloruri greu solubile:



Ag (I), Hg (I), Pb (II), Cu (I).

Grupa a II-a, cu reactiv de grupă *hidrogenul sulfurat*, cuprinde cationii elementelor ce formează sulfuri greu solubile în mediu acid ($pH = 0{,}5$): Cu (II), Cd (II), Hg (II), Sn(II) și Sn (IV), Pb (II), As (III), (V), Sb (III), V, Bi (III).

Grupa a III-a, cu reactiv de grupă *sulfura de amoniu*, cuprinde cationi ce formează sulfuri greu solubile în mediu bazic ($pH = 9$): Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+} precum și hidroxizi greu solubili: $Cr(OH)_3$, $Al(OH)_3$.

Grupa a IV-a, cu reactiv de grupă *carbonatul de amoniu*, cuprinde cationii ce formează carbonați greu solubili în apă: Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}.

Grupa a V-a, fără reactiv de grupă, cuprinde cationii a căror săruri sînt foarte solubile în apă și în acizi: Na^+, K^+, Li^+, NH_4^+, Mg^{2+}.

Reacțiile pentru identificarea cationilor și anionilor pe grupe se vor efectua în soluție apoasă.

În analiza chimică reacțiile ionilor se pot utiliza la separarea lor și apoi la identificarea fiecăruia dintre ei, făcînd posibilă cunoașterea compoziției unei substanțe.

7.4.2. Reacții de identificare a cationilor din grupa acidului clorhidric

În această grupă se studiază argintul, mercurul (I) și plumbul. Cationii acestor metale reacționează cu acidul clorhidric, dînd precipitate albe, care se deosebesc prin solubilitate în apă, în acizi și în hidroxid de amoniu.

Reacția cu acidul clorhidric

Experiență. În trei eprubete se introduc cîte 2 ml din soluțiile de: $AgNO_3$, $Hg_2(NO_3)_2$ și $Pb(NO_3)_2$ și se adaugă cîte 1 ml HCl 1 N. Se observă obținerea unor precipitate albe, insolubile în apă rece, ca rezultat al reacțiilor:



$$AgNO_3 + HCl = AgCl\downarrow + HNO_3$$



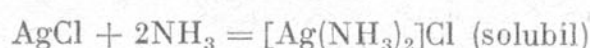
$$Hg_2(NO_3)_2 + 2HCl = Hg_2Cl_2\downarrow + 2HNO_3$$



$$Pb(NO_3)_2 + 2HCl = PbCl_2\downarrow + 2HNO_3$$

Dacă se încălzesc pe rînd eprubetele cu precipitatele obținute se observă că numai $PbCl_2$ se dizolvă în apă caldă. Precipitatul reapare dacă se răcește soluția.

Experiență. În cele trei eprubete în care s-au obținut clorurile greu solubile ale cationilor Ag^{+}, Hg_2^{2+}, Pb^{2+} se adaugă amoniac. Se observă că AgCl și Hg_2Cl_2 reacționează cu amoniacul, conform reacțiilor:



$$AgCl + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]Cl \text{ (solubil)}$$



$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 = NH_2HgCl\downarrow + Hg + NH_4Cl$$

În cazul ultimei reacții precipitatul alb de clorură amoniomercurică apare negru, datorită mercurului metalic rezultat. Clorura de plumb nu reacționează cu amoniacul.

Temă. În eprubeta în care se găsește compusul $[Ag(NH_3)_2]Cl$ adăugați HNO_3. Ce observați? Scrieți ecuația reacției care a avut loc.

Reacția cu hidrogenul sulfurat.

Experiență. Se introduc în trei eprubete cîte 2 ml soluție de $AgNO_3$, $Hg_2(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$ și se adaugă în fiecare o soluție apoasă de hidrogen sulfurat. Se observă apariția sulfurilor celor trei elemente de culoare neagră.

Temă. În cele trei eprubete în care s-au obținut sulfurile acestor cationi introduceți HNO_3 3 N și înălziți. Ce observați? Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice. Încercați solubilitatea sulfurii de argint în HCl și în NH_3. Ce observați?

Reacția cu iodură de potasiu

Temă. Introduceți în trei eprubete cîte 2 ml din soluțiile de $AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$, $Hg_2(NO_3)_2$ și apoi adăugați pe rînd, în fiecare eprubetă, cîteva picături soluție de iodură de potasiu. Descrieți ceea ce observați.
Încălziți eprubetele și apoi le răciți. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice care au avut loc.

Schema de separare a unui amestec de cationi din grupa acidului clorhidric.

Pb^{2+}	Hg_2^{2+}	Ag
	HCl 1N	
$PbCl_2\downarrow$	$Hg_2Cl_2\downarrow$	$AgCl\downarrow$
Precipitatul se filtrează și apoi se spală pe filtru cu apă fierbinte		
$PbCl_2\downarrow$ se solubilizează	$Hg_2Cl_2\downarrow$	$AgCl\downarrow$
1) H_2SO_4 2N	soluția NH_3 2N	
$PbSO_4\downarrow$ alb	$NH_2HgCl + Hg\downarrow$ negru	$[Ag(NH_3)_2]Cl$
2) KI		1) HNO_3
$PbI_2\downarrow$ galbenă		$AgCl\downarrow$ alb
		2) $KI\downarrow$
		$AgI\downarrow$ galben

7.4.3. Reacţii de identificare a cationilor din grupa hidrogenului sulfurat

Cationii din această grupă formează cu hidrogenul sulfurat, sulfuri greu solubile. Precipitarea acestor sulfuri are loc în mediu acid ($pH = 0,5$).

După caracterul bazic sau acid al sulfurilor cationilor există două subgrupe:

1. cationi care dau sulfuri cu caracter bazic (nu se dizolvă în mediu alcalin): Cu^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+};

2. cationi care dau sulfuri cu caracter acid (se dizolvă în sulfuri alcaline sau hidroxizi alcalini): As^{3+}, Sn^{2+}, Sb^{3+}.

7.4.3.1. Grupa cationilor care dau sulfuri cu caracter bazic

Deoarece reacţiile plumbului au fost studiate la grupa acidului clorhidric, nu vor mai fi descrise aici.

Reacţia cu hidrogen sulfurat

Experienţă. Se iau în două eprubete cîte 2 ml soluţie de $CuSO_4$ şi respectiv $HgCl_2$, se acidulează cu acid clorhidric şi se tratează cu hidrogen sulfurat. Se precipită sulfurile negre, greu solubile ale celor doi cationi. Reacţiile care au loc sînt:



$$HgCl_2 + H_2S = HgS\downarrow + 2HCl$$



$$CuSO_4 + H_2S = CuS\downarrow + H_2SO_4$$

Temă. Peste sulfurile obţinute în experienţa anterioară adăugaţi HNO_3 2N şi încălziţi cele două soluţii la fierbere. Spuneţi ce observaţi. Stabiliţi coeficienţii reacţiei:



$$CuS + HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + S + NO + H_2O$$

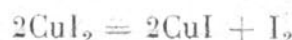
Reacţia cu iodura de potasiu

Experienţă. Se iau în două eprubete cîte 2 ml soluţie de $CuSO_4$ şi respectiv $HgCl_2$ şi se adaugă în picături o soluţie de iodură de potasiu. Se observă că:

— În cazul soluţiei de $CuSO_4$ se depune iodură cuproasă albă, după ecuaţiile reacţiilor



$$CuSO_4 + 2KI = CuI_2 + K_2SO_4$$



$$2CuI_2 = 2CuI + I_2$$

(Reacţia serveşte la determinarea cantitativă a cuprului.)

— În cazul soluţiei de sare mercurică se depune la început iodură mercurică, precipitat roşu, solubil în exces de reactiv:



$$HgCl_2 + 2KI = HgI_2 + 2KCl$$



$$HgI_2 + 2KI = K_2[HgI_4]$$

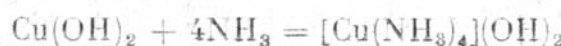
Reacţia cu amoniac

Experienţă. În două eprubete se iau cîte 2—3 ml soluţie de $CuSO_4$ şi respectiv $HgCl_2$, se adaugă apoi amoniac.

Reacţiile care au loc sînt:

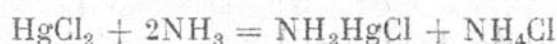


$$CuSO_4 + 2NH_4OH = Cu(OH)_2\downarrow + (NH_4)_2SO_4$$



$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4](OH)_2$$

Temă. Efectuaţi această reacţie adăugînd NH_3 în picătură şi precizaţi ce observaţi.
În cazul sărurilor mercurice amoniacul produce un precipitat alb, de clorură amino mercurică.



$$HgCl_2 + 2NH_3 = NH_2HgCl + NH_4Cl$$

7.4.3.2. Cationi care dau sulfuri cu caracter acid

Reacţia cu hidrogenul sulfurat

Experienţă. Se iau în două eprubete cîte 2—3 ml soluţie de sare de arsen şi respectiv de sare de staniu, se acidulează cu acid clorhidric şi se tratează cu hidrogen sulfurat. Se obţine un precipitat galben de sulfură de arsen şi un precipitat brun de sulfură stanoasă. Reacţiile care au loc sînt:

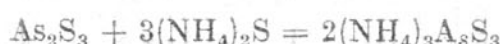


$$2AsCl_3 + 3H_2S = As_2S_3\downarrow + 6HCl$$

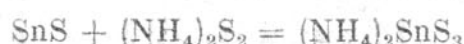


$$SnCl_2 + H_2S = SnS\downarrow + 2HCl$$

Sulfura de arsen şi respectiv sulfura de staniu se dizolvă în sulfuri (polisulfuri) alcaline şi în hidroxizi alcalini, cu formarea de tiosăruri. Reacţiile care au loc sînt:



$$As_2S_3 + 3(NH_4)_2S = 2(NH_4)_3AsS_3$$



$$SnS + (NH_4)_2S_2 = (NH_4)_2SnS_3$$

Teme. *1)* În eprubetele în care s-au format tiosărurile de arsen şi respectiv de staniu, adăugaţi acid clorhidric 2 N pînă la reacţie acidă. Ce observaţi? Scrieţi ecuaţiile reacţiilor care au avut loc.
2) Ştiind că As_2S_3 se dizolvă în acid azotic concentrat, stabiliţi coeficienţii reacţiei de oxido-reducere:



$$As_2S_3 + HNO_3 + H_2O = H_3AsO_4 + NO + H_2SO_4$$

7.4.4. Reacţii de identificare a cationilor din grupa sulfurii de amoniu

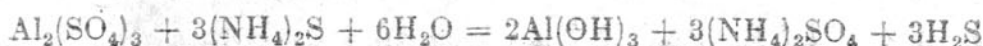
Cationii acestei grupe analitice au proprietatea comună de a precipita cu o soluţie de sulfură de amoniu, în mediu bazic, sulfuri greu solubile sau hidroxizi greu solubili. Datorită acestei proprietăţi este posibilă separarea cationilor din grupa sulfurii de amoniu, de cationii grupei hidrogenului sulfurat. Sulfurile cationilor grupei sulfurii de amoniu sînt solubile în acizi.

Din această grupă precipită sub formă de sulfură următorii cationi ai metalelor tranziţionale: Mn^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}; iar sub formă de hidroxizi cationii Cr^{3+} şi Al^{3+}.

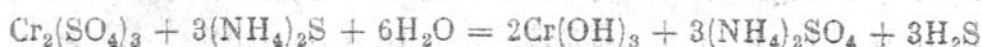
7.4.4.1. Grupa cationilor Cr^{3+} şi Al^{3+}

Reacţia cu sulfură de amoniu

Experienţă. Se iau în 2 eprubete cite 2—3 ml soluţie de sare de aluminiu şi respectiv de crom şi se adaugă sulfură de amoniu. Se observă precipitarea hidroxizilor celor 2 elemente: $Al(OH)_3$ de culoare albă şi $Cr(OH)_3$ de culoare verde-cenuşiu.
Ecuaţiile reacţiilor care au loc sînt:



$$Al_2(SO_4)_3 + 3(NH_4)_2S + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3(NH_4)_2SO_4 + 3H_2S$$



$$Cr_2(SO_4)_3 + 3(NH_4)_2S + 6H_2O = 2Cr(OH)_3 + 3(NH_4)_2SO_4 + 3H_2S$$

Schema de separare a unui amestec de cationi din grupa hidrogenului sulfurat

Hg^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	As^{3+}	Sn^{2+}
HCl 0,3 N + H_2S (la saturare)				
$HgS\downarrow$	$PbS\downarrow$	$CuS\downarrow$	$As_2S_3\downarrow$	$SnS\downarrow$
$(NH_4)_2S_2$, se încălzește la 50°C				
$HgS\downarrow$	$PbS\downarrow$	$CuS\downarrow$	$(NH_4)_2AsS_3$	$(NH_4)_2SnS_2$
HNO_3 2N la cald			Se acidulează pînă la mediu slab acid cu HCl 2N; se îndepărtează H_2S prin încălzire.	
$HgS\downarrow$	$Pb(NO_3)_2$	$Cu(NO_3)_2$	$As_2S_3\downarrow$	$SnS\downarrow$
Apă regală, se evaporă la sec. Se reia cu apă. Se filtrează.	H_2SO_4 10 N, se evaporă pînă la fum alb de acid sulfuric, pentru îndepărtarea acidului azotic. Se răcește și se diluează cu apă.		HCl conc.	
			$As_2S_3\downarrow$ galbenă	Se diluează cu apă
$HgCl_2$	$PbSO_4\downarrow$	$CuSO_4$	1. HNO_3	$HgCl_2$
1. KI		soluție NH_3 2N	H_3AsO_4	$Hg_2Cl_2\downarrow$ alb
$HgI_2\downarrow$		$[Cu(NH_3)_4]SO_4$ albastru	$AgNO_3$	
KI exces			$Ag_3AsO_4\downarrow$ brun-roșcat	
$K_2[HgI_4]$				

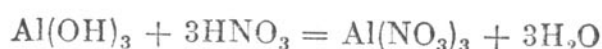
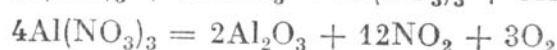
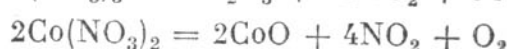
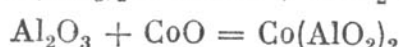
În loc de H_2S, care este toxic, se poate utiliza tioacetamida, care prin hidroliză în soluție apoasă eliberează H_2S.

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow S\\ \searrow NH_2\end{matrix} + 2H_2O = H_2S + NH_3 + CH_3-COOH$$

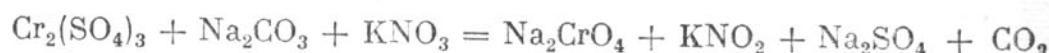
Temă. Peste precipitatele obţinute în cele două eprubete adăugaţi acid clorhidric. Ce observaţi? Scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice care au avut loc.
În alte două eprubete obţineţi din nou cei doi hidroxizi. Peste precipitatele obţinute adăugaţi hidroxid de sodiu. Notaţi ce observaţi. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice.

Reacţia cu amoniac

Experienţă. Se iau în două eprubete cîte 2—3 ml din soluţiile sărurilor de crom şi aluminiu şi se adaugă amoniac. Amoniacul precipită hidroxizii celor doi cationi. În continuare se filtrează precipitatul de hidroxid de aluminiu, apoi se ia hîrtia de filtru cu precipitat şi se întoarce aşa încît precipitatul să rămînă în afară. Se strîng marginile hîrtiei cu cleştele metalic, se adaugă peste precipitat 2—3 picături de acid azotic şi 2—3 picături de soluţie de azotat de cobalt. După aceasta se arde hîrtia în flacăra unui bec de gaz. În urma acestei operaţii se observă pe cenuşa rămasă o coloraţie albastră, datorată aluminatului de cobalt format. Ecuaţiile reacţiilor chimice care au avut loc sînt:


$$Al(OH)_3 + 3HNO_3 = Al(NO_3)_3 + 3H_2O$$

$$4Al(NO_3)_3 = 2Al_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$$

$$2Co(NO_3)_2 = 2CoO + 4NO_2 + O_2$$

$$Al_2O_3 + CoO = Co(AlO_2)_2$$

Temă. Într-un creuzet de porţelan introduceţi o sare de crom. Amestecaţi cu carbonat de sodiu şi azotat de potasiu şi încălziţi în flacăra oxidantă a unui bec de gaz pînă se obţine o topitură de culoare galbenă.
Descrieţi fenomenul care a avut loc şi stabiliţi coeficienţii, în schema de reacţie de mai jos:

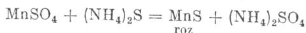
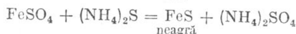
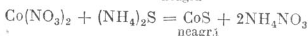
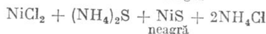
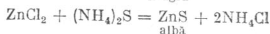

$$Cr_2(SO_4)_3 + Na_2CO_3 + KNO_3 = Na_2CrO_4 + KNO_2 + Na_2SO_4 + CO_2$$

După răcirea creuzetului dizolvaţi topitura în apă şi filtraţi soluţia galbenă. Din această soluţie luaţi în 2 eprubete cîte 2 ml, neutralizaţi cu acid acetic şi adăugaţi:
— în prima eprubetă o soluţie de $BaCl_2$,
— în a doua eprubetă o soluţie de $AgNO_3$.
Ce observaţi? Scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice care au condus la formarea celor doi compuşi.

7.4.4.2. Grupa cationilor Mn^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}

Reacţia cu sulfura de amoniu

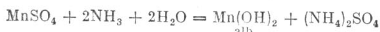
Experienţă. În cinci eprubete aflate în stativ introduceţi cîte 2—3 ml din sărurile acestor cationi şi adăugaţi apoi în fiecare eprubetă soluţie de sulfură de amoniu. Se observă că toţi aceşti ioni formează sulfuri după reacţiile:


$$MnSO_4 + (NH_4)_2S = \underset{\text{roz}}{MnS} + (NH_4)_2SO_4$$

$$FeSO_4 + (NH_4)_2S = \underset{\text{neagră}}{FeS} + (NH_4)_2SO_4$$

$$Co(NO_3)_2 + (NH_4)_2S = \underset{\text{neagră}}{CoS} + 2NH_4NO_3$$

$$NiCl_2 + (NH_4)_2S + \underset{\text{neagră}}{NiS} + 2NH_4Cl$$

$$ZnCl_2 + (NH_4)_2S = \underset{\text{albă}}{ZnS} + 2NH_4Cl$$

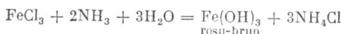
Temă. Peste precipitatele de sulfuri obținute în cele 5 eprubete adăugați HCl diluat. Ce observați?

Reacția cu amoniac

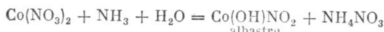
Experiență. Se iau în 5 eprubete cîte 2—3 ml soluție din sărurile celor 5 cationi și se adaugă soluție de amoniac. Se observă formarea unor hidroxizi ai metalelor, după reacțiile:



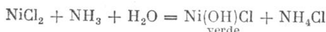
$$MnSO_4 + 2NH_3 + 2H_2O = \underset{\text{alb}}{Mn(OH)_2} + (NH_4)_2SO_4$$



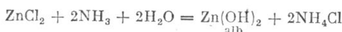
$$FeCl_3 + 2NH_3 + 3H_2O = \underset{\text{roșu-brun}}{Fe(OH)_3} + 3NH_4Cl$$



$$Co(NO_3)_2 + NH_3 + H_2O = \underset{\text{albastru}}{Co(OH)NO_2} + NH_4NO_3$$



$$NiCl_2 + NH_3 + H_2O = \underset{\text{verde}}{Ni(OH)Cl} + NH_4Cl$$



$$ZnCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O = \underset{\text{alb}}{Zn(OH)_2} + 2NH_4Cl$$

Temă. *1)* În eprubetele în care ați obținut hidroxizii elementelor cobalt, nichel și zinc, adăugați în continuare soluție de amoniac. Ce observați? Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

2) Într-un creuzet de porțelan luați o sare de Mn^{2+} solidă și amestecați cu KNO_3, solid, Na_2CO_3 solid și o granulă de NaOH. Încălziți apoi amestecul în flacăra unui bec de gaz pînă se topește, iar topitura capătă o culoare verde. În reacție au intrat și au rezultat substanțele:

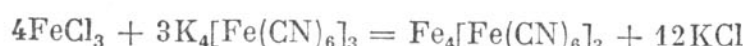


$$MnSO_4 + Na_2CO_3 + KNO_3 = Na_2MnO_4 + KNO_2 + CO_2 + Na_2SO_4$$

Stabiliți coeficienții acestei reacții chimice.

3) În două eprubete luați cîte 2—3 ml soluție de $FeCl_3$ și apoi adăugați:

— în prima eprubetă hexacianoferat (II) de potasiu, cînd are loc reacția:



$$4FeCl_3 + 3K_4[Fe(CN)_6]_3 = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12KCl$$

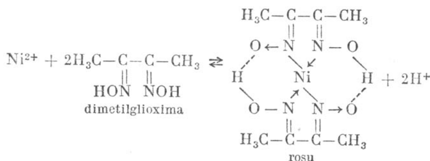
— în cea de-a doua KSCN, cînd are loc reacția:



$$2FeCl_3 + 6KSCN = Fe[Fe(SCN)_6] + 6KCl$$

Descrieți compușii obținuți.

4) Într-o eprubetă ce conține soluția unei sări de nichel neutră sau slab bazică adăugați cîteva picături de dimetilglioximă, soluție alcoolică. Reacția care are loc este:



Peste precipitatul obținut adăugați acid clorhidric 2N. Ce observați? Comentați cele observate.

Schema de separare a unui amestec de cationi din grupa sulfurii de amoniu

Ni^{2+}	Co^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}	Zn^{2+}	Cr^{3+}	Al^{3+}
$(NH_3 + NH_4Cl)$ $(pH = 9)$ + $(NH_4)_2S$						
$NiS\downarrow$	$CoS\downarrow$	$MnS\downarrow$	$Fe_2S_3\downarrow$	$ZnS\downarrow$	$Cr(OH)_3\downarrow$	$Al(OH)_3\downarrow$
HCl 1N (se agită la rece pentru îndepărtarea H_2S)						
$NiS\downarrow$	$CoS\downarrow$	Mn^{2+}	Fe^{3+}	Zn^{2+}	Cr^{3+}	Al^{3+}

Apă regală; se evaporă la sec, se ia reziduul cu apă distilată şi se filtrează. Se împarte în două	
Ni^{2+} neutră	Co^{2+}
dimetilglioximă	Sol. conc. KSCN +acetonă
dimetildioximat ↓ de nichel roşu	$K_2[Co(SCN)_4]$ albastru

$NaOH$ 4N + H_2O_2	
$H_2MnO_3\downarrow$	$Fe(OH)_3\downarrow$
Se filtrează. Precipitatul se împarte în două	
Topire cu Na_2CO_3 + KNO_3 + NaOH	Se dizolvă în H_2SO_4 2N
Na_2MnO_4 masă topită verde	Fe^{3+}
	1. KSCN
	Fe $[Fe(SCN)_6]$ roşu
	2. $K_4[Fe(CN)_6]$
	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ albastru

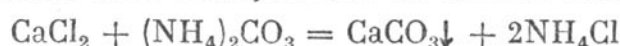
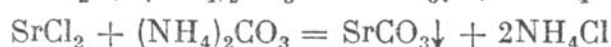
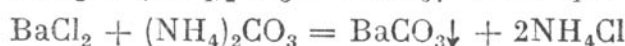
$Na_2[Zn(OH)_4]$;	Na_2CrO_4	$Na_3[Al(OH)_6]$
Se încălzeşte soluţia pentru îndepărtarea H_2O_2. Se adaugă H_2SO_4 2N pînă la reacţia acidă.		
Zn^{2+}	$Cr_2O_7^{2-}$	Al^{3+}
soluţie amoniac		
$[Zn(NH_3)_4]SO_4$	$(NH_4)_2CrO_4$	$Al(OH)_3\downarrow$
Soluţia se împarte în două		$HNO_3 + Co(NO_3)_2$ se calcinează
Sol. dil. de ac. acetic + H_2S	1. $BaCl_2$	$CoAl_2O_4$ albastru Thénard
ZnS alb ↓	$BaCrO_4\downarrow$	
	2. $AgNO_3$	
	$Ag_2CrO_4\downarrow$ roşu	

7.4.5. Reacții de identificare a cationilor din grupa carbonatului de amoniu

În grupa analitică cu reactiv de grupă carbonatul de amoniu sînt cuprinși ionii Ca^{2+}, Sr^{2+} și Ba^{2+}, pentru care este caracteristic formarea carbonaților greu solubili în apă. Datorită acestui fapt la precipitarea cationilor din grupele sulfurii de amoniu și a hidrogenului sulfurat, cationii de Ca^{2+}, Sr^{2+} și Ba^{2+} rămîn în soluție. Mai este caracteristic acestor cationi faptul că și fosfații, oxalații și sulfații lor sînt greu solubili ceea ce permite identificarea lor în prezență.

Reacția cu carbonatul de amoniu

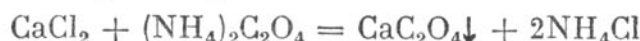
Experiență. Se iau în trei eprubete cîte 3 ml din soluțiile sărurilor de calciu, stronțiu și bariu și se adaugă o soluție de carbonat de amoniu. Are loc precipitarea carbonaților celor trei cationi, de culoare albă. Reacțiile care au loc sînt următoarele:


$$CaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + 2NH_4Cl$$

$$SrCl_2 + (NH_4)_2CO_3 = SrCO_3\downarrow + 2NH_4Cl$$

$$BaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 = BaCO_3\downarrow + 2NH_4Cl$$

Temă. Peste precipitatele obținute în cele trei eprubete adăugați acid clorhidric. Ce observați? Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

Reacția cu oxalat de amoniu

Experiență. În cele trei eprubete în care se găsesc săruri ale ionilor Ca^{2+}, Sr^{2+} și Ba^{2+} adăugați o soluție de oxalat de amoniu. Se observă că în toate cazurile se obțin precipitate albe, cristaline după reacțiile:


$$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = CaC_2O_4\downarrow + 2NH_4Cl$$

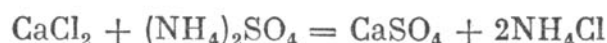
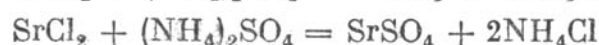
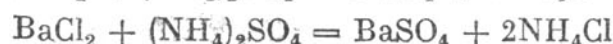
$$SrCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = SrC_2O_4\downarrow + 2NH_4Cl$$

$$BaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = BaC_2O_4\downarrow + 2NH_4Cl$$

Dintre acești oxalați cel mai greu solubil este cel de calciu ($P_S = 2 \cdot 10^{-9}$) ceea ce permite și determinarea cantitativă a calciului sub această formă.

Reacția cu sulfat de amoniu

Experiență. În trei eprubete se iau cca. 3 ml soluție din sărurile celor trei cationi și se adaugă o soluție de sulfat de amoniu. Se observă că în timp ce sulfatul de bariu precipită imediat, sulfatul de calciu nu precipită decît în soluții concentrate. Reacțiile ce au loc sînt:


$$CaCl_2 + (NH_4)_2SO_4 = CaSO_4 + 2NH_4Cl$$

$$SrCl_2 + (NH_4)_2SO_4 = SrSO_4 + 2NH_4Cl$$

$$BaCl_2 + (NH_4)_2SO_4 = BaSO_4 + 2NH_4Cl$$

Teme. *1)* Priviți tabelul următor și precizați ordinea de precipitare a combinațiilor celor trei cationi în funcție de valoarea produsului de solubilitate.

Tabel 7.3

Cationul	Anionul			
	SO_4^{2-}	$C_2O_4^{2-}$	CO_3^{2-}	CrO_4^{2-}
Ba^{2+}	$1 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-10}$
Sr^{2+}	$3 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-8}$	$9 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Ca^{2+}	$6 \cdot 10^{-5}$	$0,2 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-9}$	—

2) Sărurile volatile ale celor trei cationi colorează în mod diferit flacăra incoloră a unui bec de gaz. Cu ajutorul unei mine de creion (grafit), bine spălată cu acid clorhidric, luați puțină $CaCl_2$ solidă și introduceți-o în flacără. Precizați colorația flăcării. Repetați experiența cu o sare de stronțiu și apoi cu una de bariu. Precizați colorația flăcării. (Atenție! de fiecare dată se va spăla bine cu acid clorhidric mina de grafit.)

Schema de separare a unui amestec de cationi din grupa $(NH_4)_2CO_3$

Ba^{2+}	Sr^{2+}	Ca^{2+}
$NH_3 + NH_4Cl$ ($pH = 9$) $+ (NH_4)_2CO_3$		
$BaCO_3\downarrow$	$SrCO_3\downarrow$	$CaCO_3\downarrow$
soluție CH_3-COOH 1N		
Ba^{2+}	Sr^{2+}	Ca^{2+}
$K_2Cr_2O_7 + CH_3-COONa$		
$BaCrO_4$ galben	Sr^{2+}	Ca^{2+}
	$(NH_4)_2CO_3 \rightarrow$ *	
	$SrCO_3\downarrow$	$CaCO_3\downarrow$
	soluție CH_3-COOH 1N	
	Sr^{2+}	Ca^{2+}
	$(NH_4)_2SO_4$	
	$SrSO_4$ alb	$(NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]$
		$(NH_4)_2C_2O_4$
		CaC_2O_4 alb

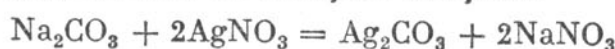
* Se precipită din nou ionii Ca^{2+} și Sr^{2+} sub formă de carbonați pentru a-i separa de excesul de dicromat de potasiu ce rămîne în filtrat.

7.4.6. Reacții de identificare a unor anioni frecvent întîlniți în analiză

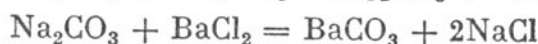
Reacții de identificare ale ionului CO_3^{2-}

Experiență. Luați în două eprubete cîte 3 ml soluție de Na_2CO_3 și adăugați în prima eprubetă o soluție de $AgNO_3$, iar în cea de-a doua, o soluție de $BaCl_2$.

Se observă că în conformitate cu ecuațiile reacțiilor:



$$Na_2CO_3 + 2AgNO_3 = Ag_2CO_3 + 2NaNO_3$$



$$Na_2CO_3 + BaCl_2 = BaCO_3 + 2NaCl$$

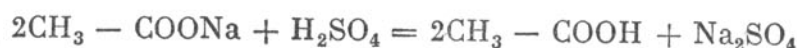
se formează în ambele cazuri precipitate albe, greu solubile.

Teme. *1)* Peste precipitatele obținute în experiența anterioară adăugați o soluție de HNO_3. Scrieți ecuațiile reacțiilor și caracterizați comportarea precipitatelor.

2) Într-o altă eprubetă luați puțin Na_2CO_3 solid și adăugați HCl 2N. Scrieți ecuația reacției. Imaginați o modalitate de a recunoaște, printr-o reacție chimică, gazul care se degajă.

Reacţii de identificare a ionului CH_3-COO^-

Experienţă. Într-o eprubetă luaţi puţin acetat de sodiu solid şi adăugaţi puţin H_2SO_4. Se simte miros caracteristic de acid acetic (oţet):



$$2CH_3-COONa + H_2SO_4 = 2CH_3-COOH + Na_2SO_4$$

Reacţii de identificare pentru ionul NO_3^-

Experienţă. Într-o eprubetă se iau 2—3 ml soluţie de $NaNO_3$ şi se răceşte bine: după aceea se introduce încet, lăsînd să curgă pe perete, 1—2 ml H_2SO_4 concentrat. Fără să se agite se răceşte din nou eprubeta. (Se observă că acidul se lasă în partea de jos a eprubetei.)

Într-o altă eprubetă se pregăteşte o soluţie concentrată de $FeSO_4$, de asemenea bine răcită. Din soluţia concentrată de $FeSO_4$ se iau 2 ml şi se introduc, prin curgere pe perete, în eprubeta unde se află amestecul de H_2SO_4 şi $NaNO_3$. Se observă că la suprafaţa de separare între cele două straturi apare un inel brun. Ecuaţia reacţiei care are loc este:



$$2NaNO_3 + 4H_2SO_4 + 8FeSO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 2(FeSO_4NO) + Na_2SO_4 + 4H_2O$$

Experienţă. Într-o eprubetă în care se găseşte $NaNO_3$, se adaugă H_2SO_4 concentrat. Se observă o degajare de oxizi de azot, de culoare brună:



$$4NaNO_3 + 2H_2SO_4 = 2Na_2SO_4 + 4NO_2 + O_2 + 2H_2O$$

Reacţii de identificare pentru ionul S^{2-}

Temă. La reacţiile cationilor din grupa H_2S s-au studiat posibilităţile de identificare ale acestor cationi.
— Efectuaţi acele reacţii pe care le consideraţi mai reprezentative.
— Indicaţi modalităţi de separare a unor cationi, folosind ionul S^{2-} ca reactiv.

Reacţii de identificare pentru ionul SO_4^{2-}

Experienţă. Luaţi în două eprubete cîte 3 ml H_2SO, diluat şi adăugaţi: în prima eprubetă 2 ml soluţie $BaCl_2$, iar în cea de-a doua acetat de plumb soluţie.

Se observă că se obţin precipitate albe:



$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2HCl$$

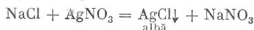


$$Pb(CH_3-COO)_2 + H_2SO_4 = PbSO_4\downarrow + 2CH_3-COOH$$

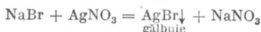
Temă. În eprubeta în care aţi obţinut $BaSO_4$ adăugaţi HCl concentrat. Ce observaţi?
În eprubeta în care se găseşte $PbSO_4$ adăugaţi H_2SO_4 concentrat. Ce observaţi?
Scrieţi ecuaţia reacţiei chimice.

Reacţii de identificare ale ionilor Cl^-, Br^-, I^-

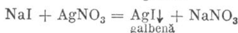
Experienţă. Introduceţi în trei eprubete cîte 3 ml din soluţiile de NaCl, NaBr, NaI şi adăugaţi, pe rînd, în fiecare eprubetă, 1 ml soluţie de $AgNO_3$. Se observă precipitarea halogenurilor de argint:



$$NaCl + AgNO_3 = \underset{\text{albă}}{AgCl\downarrow} + NaNO_3$$



$$NaBr + AgNO_3 = \underset{\text{gălbuie}}{AgBr\downarrow} + NaNO_3$$



$$NaI + AgNO_3 = \underset{\text{galbenă}}{AgI\downarrow} + NaNO_3$$

Teme. *1)* În cele trei eprubete în care ați obținut halogenurile de argint adăugați acid azotic. Ce observați?

2) Obțineți din nou halogenurile de argint și încercați solubilitatea acestora în NH_3 concentrat. Ce observați? Imaginați o modalitate de separare a unui amestec format din NaCl + NaI.

Experiență. În două eprubete, în care sînt cîte 3 ml din soluțiile de NaBr respectiv NaI, introduceți cîte 1 ml de tetraclorură de carbon sau cloroform. După aceasta introduceți în cele două eprubete puțină apă de clor și agitați. Se observă că stratul de cloroform sau tetraclorură de carbon se colorează în brun, în eprubeta în care a fost soluție NaBr și în violet, în eprubeta cu soluție de NaI.



$$2NaBr + Cl_2 = Br_2 + 2NaCl$$



$$2NaI + Cl_2 = I_2 + 2NaCl$$

7.4.7. Determinarea cantitativă a clorului din cloruri

Reacțiile cu formarea de precipitat fiind numeroase, sînt utilizate și la determinarea cantitativă a unor ioni. În acest scop este necesar să se cunoască exact concentrația soluțiilor cu care se lucrează, pentru a putea stabili cantitatea de produse ce se fomează în urma unei reacții de precipitare. Pentru exemplificare se va descrie *metoda volumetrică* pentru determinarea cantitativă a clorului.

Dozarea argentometrică a Cl^-

Materiale necesare:

— soluție de $AgNO_3$, 0,1 N,
— soluție de K_2CrO_4 5%,
— pahar conic de 200 ml,
— biuretă cu robinet,
— balon cotat.

Prepararea soluției de $AgNO_3$

Masa echivalentă a $AgNO_3$ este 169,88 g. În comerț se găsesc fiole (fixanal) $AgNO_3$ pur. Se ia o fiolă cu $AgNO_3$ și se prepară o soluție de $AgNO_3$ exact 0,1 N într-un balon cotat de 1000 ml, folosind ca solvent apa distilată. Dacă nu există fixanal se stabilește titrul soluției de $AgNO_3$ cu o soluție de NaCl cu titrul cunoscut.

Principiul metodei

$AgNO_3$ precipită Cl^- după reacția:



$$NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3$$

sfîrșitul reacției este dat de o soluție de K_2CrO_4 (indicator) care în prezența ionului Ag^+ în exces produce un precipitat roșu-cărămiziu:



$$K_2CrO_4 + 2AgNO_3 = Ag_2CrO_4 + 2KNO_3$$

Experiență

Modul de lucru

Se ia o probă din sarea de analizat (NaCl sau KCl), se diluează cu apă distilată pînă la 1000 ml, se adaugă 1 ml din soluția de K_2CrO_4 și se titrează cu soluția de $AgNO_3$ 0,1 N din biuretă, pînă la apariția culorii roz a precipitatului, culoare care nu dispare prin agitare.

Cantitatea de Cl^- din soluția analizată se calculează astfel: presupunînd că s-au folosit la titrare *n* ml $AgNO_3$ 0,1 N de normalitate exactă,

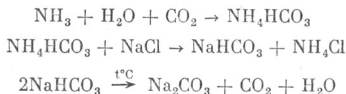
$$g\ Cl^- = \frac{n \cdot 3,5457}{1000}$$

7.5. Aplicații ale reacțiilor de precipitare în industrie

7.5.1. Fabricarea carbonatului de sodiu prin procedeul amoniacal

Carbonatul de sodiu este un produs al industriei chimice anorganice de o importanță deosebită. Procedeul prin care se obține azi acest produs este cunoscut sub denumirea de procedeul sodei amoniacale. Acest procedeu utilizează ca materii prime: sarea, calcarul și cocsul, iar ca materie primă auxiliară amoniacul.

Reacțiile care stau la baza procedeului de obținere a Na_2CO_3 sînt:



$$NH_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow NH_4HCO_3$$

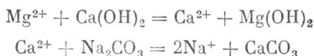
$$NH_4HCO_3 + NaCl \rightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl$$

$$2NaHCO_3 \xrightarrow{t°C} Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Fazele principale ale procesului sînt:

1) *Purificarea saramurei* (soluție de NaCl)

Deoarece saramura conținînd 305—310 g/l NaCl mai conține și săruri de calciu și magneziu, este necesară îndepărtarea acestora. Prezența ionilor de Ca^{2+} și Mg^{2+} poate duce la formarea de cruste de $CaCO_3$ și $MgCO_3$ pe pereții conductelor și a recipientelor instalației de fabricare, deci la înfundarea lor. Pentru aceasta saramura se tratează cu lapte de var și carbonat de sodiu. Au loc reacțiile:



$$Mg^{2+} + Ca(OH)_2 = Ca^{2+} + Mg(OH)_2$$

$$Ca^{2+} + Na_2CO_3 = 2Na^+ + CaCO_3$$

$Mg(OH)_2$ și $CaCO_3$ se îndepărtează prin sedimentare și decantare.

2. *Saturarea saramurii cu amoniac* se realizează în coloane de absorbție cu talere și clopote (fig. 7.1) și se bazează pe proprietatea amoniacului de a se dizolva în apă:



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH$$

3. *Carbonatarea saramurii și precipitarea* constă în tratarea cu CO_2 a saramurii; astfel se obține $NaHCO_3$. În soluție se găsesc de fapt două săruri: NH_4HCO_3 și $NaHCO_3$. Datorită diferenței mari de solubilitate dintre ele, la o suprasaturare a saramurii cu CO_2 precipită carbonatul acid de sodiu. În tabelul 7.4 sînt trecute solubilitățile celor două săruri la diferite temperaturi.

Tabelul 7.4

T°C	0°	20°	40°	60°	
S g substanță în 100 g soluție	6,45	8,76	11,27	14,09	$NaHCO_3$
	10,9	17,5	24,2	30,0	NH_4HCO_3

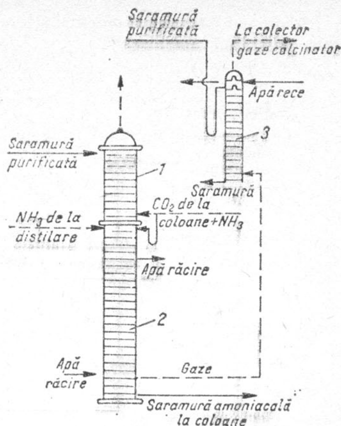


Fig. 7.1. Absorbția amoniacului în saramură.
1 — spălător de gaz; 2 — coloană de absorbție; 3 — spălător de gaz.

Viteza de formare a $NaHCO_3$ depinde de conținutul în amoniac, clorură de sodiu, precum și în conținutul de dioxid de carbon al soluției. Cu cît temperatura este mai scăzută, cu atît se precipită o cantitate mai mare de $NaHCO_3$. Răcirea se realizează cu apă, iar în coloana (2) se realizează o suspensie de cristale mici de $NaHCO_3$ în soluție ce conține NH_4Cl, NH_3, NaCl și $NaHCO_3$.

4. *Filtrarea* $NaHCO_3$ *brut* se realizează cu ajutorul unor filtre de vacuum. Tot în această fază se realizează și spălarea precipitatului de $NaHCO_3$ pentru îndepărtarea totală a NH_4Cl. Acest lucru este necesar, deoarece NH_4Cl ar reacționa la calcinare cu carbonatul acid, cu formare de NaCl, care ar impurifica produsul.



$$NaHCO_3 + NH_4Cl = NaCl + NH_4HCO_3$$

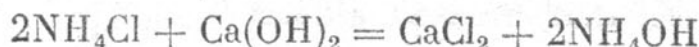
5. *Calcinarea* este faza în care se realizează descompunerea termică a carbonatului acid de sodiu și trecerea la carbonat de sodiu. Operația se realizează în cuptoare rotative, la temperatura de 160°C.



$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

Dioxidul de carbon se recirculă în procesul de fabricare, împreună cu o nouă cantitate de CO_2, obținut din piatra de var.

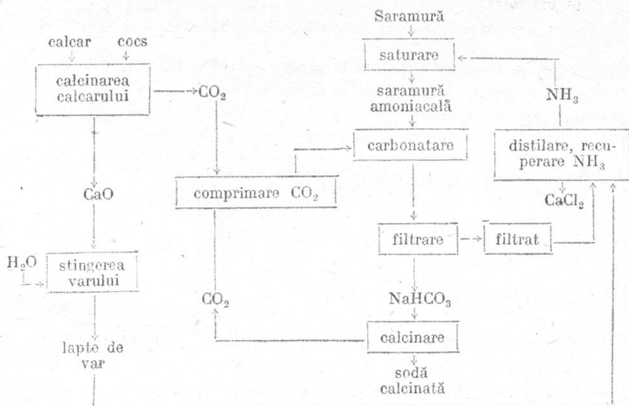
Recuperarea amoniacului (cuprins în clorura de amoniu ce se formează în urma reacției de obținere a carbonatului acid de sodiu) se realizează prin tratarea cu lapte de var a soluției rămase la filtrarea $NaHCO_3$.



$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2NH_4OH$$

Prin încălzirea soluției cu lapte de var, într-o coloană de distilare, amoniacul este pus în libertate, captat și apoi introdus din nou în circuitul de fabricație.

Se dă mai jos schema de circulație a materiilor prime la fabricarea sodei prin procedeul amoniacal.



Carbonatul de sodiu anhidru, *soda calcinată*, se prezintă sub formă de praf alb, amorf, opac, solubil în apă. Din soluțiile apoase, prin cristalizare, rezultă $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$.

Utilizările cele mai importante ale sodei calcinate sînt în: industria sticlei, industria textilă (la vopsirea firelor), la epurarea apelor, în siderurgie, la fabricarea prafurilor de spălat.

La noi în țară cele mai mari combinate unde se obține sodă calcinată sînt la Govora și Borzești.

Cele mai bogate zăcăminte de NaCl de puritate mare (96—98%) se găsesc la: Slănic Prahova, Ocnele Mari, Tîrgu Ocna, Cacica, Ocna Mureșului și Praid.

Cererea tot mai mare de sodă calcinată a determinat în ultimii ani o dezvoltare tot mai mare a exploatării și o valorificare superioară a zăcămintelor de sare din țara noastră, cu producerea de produse de cea mai bună calitate.

Întrebări cu răspuns la alegere

1. În grupa acidului clorhidric intră cationul

(a) Ag^+,

(b) Hg_2^{2+},

(c) Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}

2. $PbCl_2$ este solubil în:

(a) apă rece,

(b) apă caldă,

(c) NH_3.

3. Din amestecul de săruri AgCl, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2 se dizolvă în amoniac:

(a) AgCl și Hg_2Cl_2

(b) $PbCl_2$,

(c) nu se dizolvă nici una.

4. Într-un amestec de săruri: $AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$ și $Hg_2(NO_3)_2$ se adaugă soluție saturată de H_2S. Sulfurile cationilor sînt de culoare:

(a) neagră,

(b) roșie,

(c) sînt incolore.

5. AgCl se dizolvă în:

(a) apă rece,

(b) apă caldă,

(c) amoniac.

6. PbI_2 este de culoare:

(a) albă,

(b) incoloră,

(c) galbenă.

7. Sulfurile: CuS, HgS și PbS sînt de culoare:

(a) neagră,

(b) galbenă,

(c) incolore.

8. Sulfurile: CuS, HgS și PbS se dizolvă în:

(a) HNO_3 2N,

(b) apă,

(c) în HCl.

9. HgI_2 se dizolvă în:

(a) apă rece,

(b) apă caldă,

(c) KI.

10. As_2S_3 se dizolvă în:

(a) apă,

(b) HCl,

(c) sulfură de amoniu.

11. Ionii Cr^{3+} și Al^{3+} precipită cu o soluție de sulfură de amoniu, ca:

(a) sulfuri,

(b) hidroxizi,

(c) cloruri.

12. Prin topirea unei săru de crom cu Na_2CO_3 şi $NaNO_3$ se obţine:

(a) Na_2CrO_4,

(b) $Cr(NO_3)_3$,

(c) $Cr_2(CO_3)_3$.

Probleme

1. Solubilitatea MgC_2O_4 la 18°C este 1,040 g/l. Să se calculeze produsul de solubilitate al MgC_2O_4 la 18°C.

2. Dacă solubilitatea PbF_2 la 9°C este 0,4655 g/l, se cere valoarea produsului de solubilitate a PbF_2 la aceeaşi temperatură.

3. Să se calculeze solubilitatea (în moli/l) pentru fiecare din următorii compuşi, la 25°C.

AgBr	$Mg(OH)_2$
ZnS	Li_2CO_3 ($P_{s_{Li_2CO_3}} = 1,7 \cdot 10^{-3}$)

4. Produsul de solubilitate al $Mg_3(PO_4)_2$ este $4 \cdot 10^{-13}$ la 25°C. Care este concentraţia ionilor de magneziu şi a ionilor fosfat în soluţia saturată de $Mg_3(PO_4)_2$?

5. $P_{s_{MgNH_4PO_4}} = 2 \cdot 5 \cdot 10^{-13}$. Să se calculeze solubilitatea în grame/litru a acestei săru.

6. Să se calculeze solubilitatea în moli/l a $BaCrO_4$ în următoarele cazuri:
   a. apă pură,
   b. soluţie 0,05 M $BaCl_2$,
   c. soluţie 0,05 M K_2CrO_4.

7. Să se calculeze solubilitatea în moli/l a $Mg(OH)_2$ în următoarele cazuri:
   a. apă pură,
   b. soluţie 0,02 M de $Mg(NO_3)_2$,
   c. soluţie 0,02 M de KOH.

8. La un litru soluţie saturată de $PbSO_4$ se adaugă o soluţie de K_2SO_4 10^{-3} M. Să se calculeze concentraţia molară a Pb^{2+} în soluţie, înainte şi după adăugarea soluţiei de K_2SO_4.

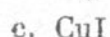
9. La 100 ml soluţie saturată de CaF_2 se adaugă 0,100 g NaF. Să se calculeze concentraţia ionului Ca^{2+} în soluţie.

10. Precizaţi ordinea în care creşte solubilitatea $CaCO_3$ în următoarele soluţii:
   a. apă pură,
   b. soluţie 0,02 M de $CaCl_2$,
   c. soluţie 0,03 M de Na_2CO_3,
   d. soluţie 0,01 M de NaCl,
   e. soluţie 0,01 M de HCl.

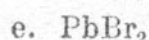
11. Precizaţi care dintre următorii compuşi se va dizolva în HNO_3 diluat:

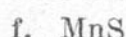

a. $SrCO_3$

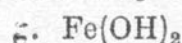

b. MgF_2


c. CuI


d. $PbCl_2$


e. $PbBr_2$


f. MnS


g. $Fe(OH)_2$


h. $Fe_2C_2O_4$


i. $CaCrO_4$

12. Ce cantitate de PbI_2 va precipita în urma reacţiei dintre 100 ml soluţie $Pb(NO_3)_2$ 0,12 N şi 1000 ml soluţie KI 0,12 N?

13. Într-o soluţie saturată de H_2S $[H^+]^2 [S^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{-21}$. Să se calculeze solubilitatea FeS la $pH = 9$ şi la $pH = 2$. Se poate prevedea la ce pH va avea loc separarea FeS?

14. Să se precizeze la ce pH va precipita ZnS dintr-o soluţie ce conţine 0,08 M Zn^{2+}, care se tratează cu soluţie 0,077 M H_2S.

8

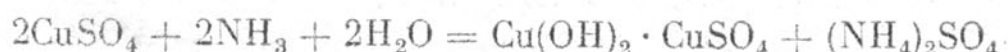
REACȚII CU FORMARE DE COMBINAȚII COMPLEXE

O altă categorie de reacții chimice sînt acelea care au ca rezultat formarea de combinații complexe.

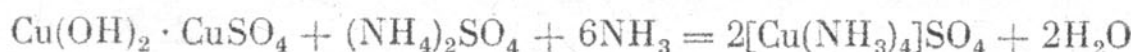
Experiența 1. Se introduc într-o eprubetă 2—3 ml dintr-o soluție de $CuSO_4$, și apoi se adaugă o soluție apoasă de amoniac pînă la apariția precipitatului de culoare verde-albastră.

Se adaugă în continuare o soluție de amoniac pînă la dizolvarea precipitatului; se observă că în eprubetă culoarea soluției se schimbă în albastru intens.

Ecuațiile reacțiilor care au avut loc sînt:



$$2CuSO_4 + 2NH_3 + 2H_2O = Cu(OH)_2 \cdot CuSO_4 + (NH_4)_2SO_4$$



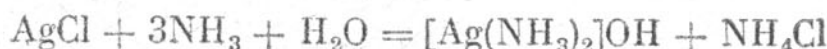
$$Cu(OH)_2 \cdot CuSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6NH_3 = 2[Cu(NH_3)_4]SO_4 + 2H_2O$$

Experiența 2. Într-o eprubetă ce conține 2—3 ml dintr-o soluție de $AgNO_3$ se introduce o soluție de HCl pînă la precipitarea AgCl. În continuare se adaugă o soluție apoasă de amoniac, cînd se observă că precipitatul de clorură de argint se dizolvă.

Ecuațiile reacțiilor care au avut loc sînt:



$$AgNO_3 + HCl = AgCl\downarrow + HNO_3$$



$$AgCl + 3NH_3 + H_2O = [Ag(NH_3)_2]OH + NH_4Cl$$

Experiența 3. Într-o eprubetă ce conține 2—3 ml din soluția unei sări de mercur (II) se introduce, cu picătura, o soluție de iodură de potasiu. Se observă că la început apare un precipitat roșu-portocaliu de iodură mercurică care se dizolvă la adăugarea unei noi cantități de soluție de iodură de potasiu.

Ecuațiile reacțiilor care au avut loc sînt:



$$HgCl_2 + 2KI = HgI_2 + 2KCl$$



$$HgI_2 + 2KI = K_2[HgI_4]$$

Se observă că în cele trei experiențe executate în laborator rezultatul reacțiilor chimice a fost obținerea unor combinații de un tip aparte, numite *combinații complexe*. Dacă se analizează structura acestor combinații se observă că în compoziția lor intră un atom (ionul metalic) și un număr variabil de molecule sau ioni legați coordinativ de ionul metalic central, acestea formînd împreună combinația complexă.

O combinație complexă este alcătuită dintr-un *atom central* în jurul căruia există molecule sau ioni numiți *liganzi*. În combinația complexă $[Ag(NH_3)_2]OH$ ionul Ag^+ este înconjurat de două molecule de NH_3, formînd ionul complex $[Ag(NH_3)_2]^+$. În combinația complexă $K_2[HgI_4]$ ionul Hg^{2+} are în jurul lui 4 ioni I^- formînd ionul complex $[HgI_4]^{2-}$.

Totdeauna sarcina ionului complex este neutralizată de ioni de semn contrar.

Numărul de molecule sau ioni ce intră în structura unui ion complex poartă numele de *număr de coodinație*. Astfel, în compusul $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ numărul de coordinație este 4, iar în $[Ag(NH_3)_2]OH$ numărul de coordinație este 2. În general numărul de coordinație are valori între 2 și 6 și foarte rar acest număr are valoarea 7 sau 8.

Ca *atom central* în combinațiile complexe apar în majoritatea cazurilor metalele tranziționale.

Ca liganzi în acești compuși apar fie molecule neutre, ca: NH_3, H_2O, NH_2C-CNH_2 (etilendiamina), C_5H_5N (piridina), dimetilglioxima; fie ioni, ca: F^-, Cl^-, I^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, CN^-, CSN^- etc.

Sarcina ionului complex se stabilește ținînd seama de sarcina ionului central, precum și de sarcinile liganzilor. Astfel, dacă *liganzii* sînt *molecule neutre* sarcina ionului complex este dată de sarcina ionului central. În complexul $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, deoarece NH_3 este o moleculă neutră, iar ionul cupru are 2 sarcini pozitive, ionul va apare încărcat astfel: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Dacă *liganzii* sînt *ionici*, sarcina ionului complex va fi egală cu suma algebrică dintre sarcina atomului central și sarcinile liganzilor. Astfel, în complexul $K_2[HgI_4]$ mercurul are sarcina 2+, cei patru ioni I^- totalizează 4 sarcini negative, deci sarcina ionului complex va fi dată de suma $-4+2=-2$. Ionul se va scrie: $[HgI_4]^{2-}$.

Temă. Știind că în ionii combinațiilor complexe de mai jos ionii centrali sînt: Ni^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Ag^+, Al^{3+}, Cr^{3+}, calculați sarcinile ionilor complecși $[Ni(CN)_4]$, $[Fe(CN)_6]$, $[Fe(H_2O)_6]$, $[Co(NH_3)_6]$, $[Ag(S_2O_3)_2]$, $[Al(H_2O)_6]$, $[Cr(SCN_6)]$.

8.1. Nomenclatura combinațiilor complexe

Numele combinațiilor complexe se stabilește în funcție de părțile componente ale compusului:

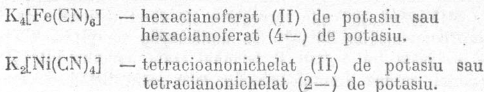
— dacă *liganzii* sînt *molecule neutre* se va citi întîi gruparea din exteriorul parantezelor mari, apoi numărul de liganzi și apoi atomul central cu sarcina sa. De exemplu, denumirea următorilor compuși este:

$[Al(H_2O)_6]Cl_3$ — triclorură de hexa aqua aluminiu (3+)

$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ — triclorură de hexamino crom (3+)

— dacă *liganzii* sînt *grupări ionogene* se citește în primul rînd numărul liganzilor, apoi atomul central cu sarcina sa sau sarcina ionului, și în final

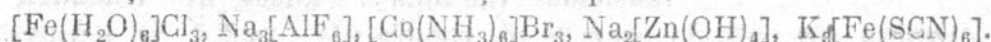
grupa sau grupările din afara parantezei mari. De exemplu, denumirea următorilor compuşi este:



$K_4[Fe(CN)_6]$ — hexacianoferat (II) de potasiu sau hexacianoferat (4—) de potasiu.

$K_2[Ni(CN)_4]$ — tetracioanonichelat (II) de potasiu sau tetracianonichelat (2—) de potasiu.

Temă. Denumiţi următoarele combinaţii complexe:

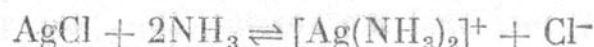


$[Fe(H_2O)_6]Cl_3$, $Na_3[AlF_6]$, $[Co(NH_3)_6]Br_3$, $Na_2[Zn(OH)_4]$, $K_3[Fe(SCN)_6]$.

8.2. Formarea combinaţiilor complexe

S-a afirmat mai înainte că metalele tranziţionale apar în combinaţiile complexe ca atomi centrali şi că liganzii se leagă coordinativ de aceşti atomi centrali. Această comportare a metalelor tranziţionale, adică uşurinţa de a forma combinaţii complexe se poate explica prin teoria electronică a acizilor şi bazelor emisă de Lewis. Deoarece atomii metalelor tanziţionale au în structura lor electronică niveluri *d*, *s* sau *p* incomplet ocupate cu electroni, pe aceste niveluri se pot plasa perechile de electroni neparticipanţi ai liganzilor. Se realizează astfel legături covalente coordinative, care asigură stabilitatea combinaţiilor complexe respective. Conform teoriei lui Lewis, atomul central se comportă ca un acid Lewis, deoarece el acceptă perechi de electroni, iar liganzii se comportă ca o bază Lewis, deoarece ei cedează perechi de electroni.

De exemplu, în reacţia dintre AgCl şi NH_3 a cărei ecuaţie se scrie:



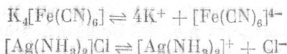
$$AgCl + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

argintul este un acid Lewis, iar molecula de amoniac este o bază Lewis.

8.3. Proprietăţile combinaţiilor complexe

Combinaţiile complexe, în funcţie de natura atomului central precum şi de aceea a liganzilor, manifestă stabilitate atît în stare solidă cît şi în soluţie.

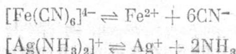
Marea majoritate a combinaţiilor complexe sînt solubile în apă sau în solvenţi organici. Unele au o solubilitate redusă, altele sînt intens colorate. Foarte multe dintre aceste combinaţii se comportă ca electroliţi, iar în soluţie apoasă se disociază după scheme, ca:



$$K_4[Fe(CN)_6] \rightleftharpoons 4K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}$$

$$[Ag(NH_3)_2]Cl \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

Dar ionii complecşi suferă, la rîndul lor, o disociere secundară, însă într-o măsură foarte mică:



$$[Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftharpoons Fe^{2+} + 6CN^-$$

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$$

Fiind aici cazul unor reacţii de echilibru, aplicînd legea acţiunii maselor se găsesc relaţiile:

$$K = \frac{[Fe^{2+}][CN^-]^6}{[Fe(CN)_6]^{4-}} = 1 \cdot 10^{-37} \text{ ioni-g/l}$$

şi

$$K = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} = 9 \cdot 10^{-8} \text{ ioni-g/l}.$$

Acestea sînt constantele de disociere ale ionilor complecşi, denumite şi *constante* de *instabilitate;* ele exprimă stabilitatea ionilor complecşi.

Teme. *1)* Cercetaţi valorile constantelor de instabilitate date mai jos şi precizaţi care dintre complecşii indicaţi au stabilitatea cea mai mare şi care cea mai mică.

$$K = \frac{[Co^{2+}][NH_3]^6}{[Co(NH_3)_6]^{2+}} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ ioni-g/l}$$

$$K = \frac{[Hg^{2+}][I^-]^4}{[HgI_4]^{2-}} = 5 \cdot 10^{-31} \text{ ioni-g/l}$$

$$K = \frac{[Cu^{2+}][NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} = 5 \cdot 10^{-14} \text{ ioni-g/l}$$

$$K = \frac{[Fe^{3+}][CN^-]^6}{[Fe(CN)_6]^{3-}} = 1 \cdot 10^{-44} \text{ ioni-g/l}$$

$$K = \frac{[Zn^{2+}][NH_3]^4}{[Zn(NH_3)_4]^{2+}} = 4 \cdot 10^{-10} \text{ ioni-g/l}$$

$$K = \frac{[Cd^{2+}][Cl^-]^4}{[CdCl_4]^{2-}} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ ioni-g/l}$$

$$K = \frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag(CN)_2]^-} = 1 \cdot 10^{-21} \text{ ioni-g/l}$$

2) Scrieţi expresia constantei de instabilitate pentru următorii ioni complecşi:


$[Co(CN)_4]^{2-}$ $\quad$ $[Ni(CN)_4]^{2-}$


$[Fe(SCN)_6]^{3-}$ $\quad$ $[CdI_4]^{3-}$

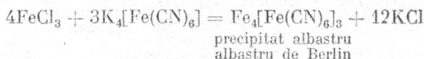

$[Hg(SCN)_4]^{2-}$ $\quad$ $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$

8.4. Aplicaţii ale combinaţiilor complexe

Cele mai frecvente utilizări ale combinaţiilor complexe sînt în analiza chimică. O serie de ioni ai metalelor, datorită uşurinţei de a forma combinaţii complexe, caracterizate prin culoare intensă sau prin solubilitate redusă, se pot determina prin analiză calitativă sau cantitativă.

În continuare se dau cîteva exemple de identificare a unor ioni.

Experiență. Într-o eprubetă se introduc 2—3 ml dintr-o soluție de $FeCl_3$ la care se adaugă o soluție apoasă de $K_4[Fe(CN)_6]$. Se observă apariția unui precipitat albastru (albastru de Berlin) insolubil în apă și în acid clorhidric diluat. Ecuația reacției este:



$$4FeCl_3 + 3K_4[Fe(CN)_6] = \underset{\text{precipitat albastru, albastru de Berlin}}{Fe_4[Fe(CN)_6]_3} + 12KCl$$

Reacția este caracteristică pentru ionul Fe^{3+}; dacă soluția ce conține ioni Fe^{3+} este foarte diluată, reacția fiind specifică, se obține o soluție albastră, ceea ce permite determinarea prezenței Fe^{3+} în urme.

Experiență. Într-o eprubetă se introduc 2—3 ml soluție de $FeCl_3$ peste care se adaugă cîteva picături dintr-o soluție de KSCN. Se formează un complex de culoare roșu închis. Ecuația reacției este:



$$Fe^{3+} + 6SCN^- \rightleftharpoons [Fe(SCN)_6]^{3-}$$

În cazul în care ionii Fe^{3+} sînt în cantitate mică, se obține o culoare roz-roșu, reacția fiind utilizată la determinarea cantitativă a ionului Fe^{3+} în oțeluri, aliaje, minereuri.

Experiență. Într-o eprubetă în care se găsesc 2—3 ml soluție concentrată de $Co(NO_3)_2$ se adaugă 1—2 ml eter etilic și apoi o soluție de KSCN. Se obține o colorație intens albastră, caracteristică pentru Co^{2+}. Ecuația reacției este:



$$Co^{2+} + 4SCN^- \rightleftharpoons [Co(SCN)_4]^{2-}$$

Experiență. Într-o eprubetă în care se află 2—3 ml dintr-o soluție de $CuSO_4$ se adaugă cîteva picături de acid acetic și apoi 2 ml dintr-o soluție de $K_4[Fe(CN)_6]$. Se observă formarea unui precipitat de culoare brun-roșcată. Ecuația reacției este:



$$2CuSO_4 + K_4[Fe(CN)_6] = Cu_2[Fe(CN)_6] + 2K_2SO_4$$

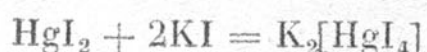
Dacă ionii de Cu^{2+} sînt în concentrație mică, în soluție se obține o colorație roz, reacția permițînd punerea în evidență a cuprului în urme.

Experiență. Într-o eprubetă se introduc 2—3 ml soluție de $HgCl_2$, se introduce în picătură o soluție de KI pînă la dizolvarea precipitatului roșu de iodură mercurică format la început. Apoi se introduc în eprubetă cîteva picături de soluție de hidroxid de potasiu. Din soluția astfel preparată se iau într-o altă eprubetă 2—3 ml, peste care se adaugă o soluție ce conține

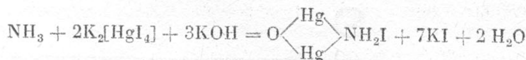
amoniac. Se observă apariţia unui precipitat roşu-brun. Ecuaţiile reacţiilor sînt:



$$HgCl_2 + 2KI = HgI_2 + 2KCl$$



$$HgI_2 + 2KI = K_2[HgI_4]$$



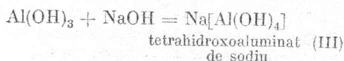
$$NH_3 + 2K_2[HgI_4] + 3KOH = O\langle{}^{Hg}_{Hg}\rangle NH_2I + 7KI + 2H_2O$$

Reacţia este utilizată şi la determinarea cantitativă a amoniacului.

Experienţă. Într-o eprubetă ce conţine 3 ml soluţie de $AlCl_3$ se introduce, în picături, o soluţie de NaOH. Se observă apariţia unui precipitat gelatinos alb de hidroxid de aluminiu. Dacă se continuă adăugarea de NaOH se observă dizolvarea precipitatului. Ecuaţiile reacţiilor care au avut loc sînt:



$$AlCl_3 + 3NaOH = Al(OH)_3 + 3NaCl$$



$$Al(OH)_3 + NaOH = Na[Al(OH)_4]$$

tetrahidroxoaluminat (III) de sodiu

9

ANALIZA GRAVIMETRICĂ

Principiul care stă la baza metodelor de analiză gravimetrică este acela de a izola compusul care interesează sub forma unui precipitat greu solubil, de formulă cunoscută, şi care să permită, în urma unor calcule, determinarea cantităţii de compus căutat. Din acest motiv reacţia care duce la formarea precipitatului trebuie să fie totală, iar precipitatul obţinut să fie stabil în mediul de reacţie (să nu se dizolve, să nu se descompună etc.).

O determinare gravimetrică presupune efectuarea următoarelor operaţii:

— pregătirea substanţei pentru analiză şi luarea probei,
— dizolvarea substanţei,
— precipitarea,
— filtrarea precipitatului,
— spălarea precipitatului,
— uscarea şi calcinarea precipitatului,
— cîntărirea precipitatului,
— prezentarea rezultatelor.

Precipitarea. Este operaţia prin care se transformă o substanţă solubilă într-una insolubilă, cu ajutorul unor reactivi potriviţi. În cazul unei determinări cantitative precipitatul trebuie să îndeplinească cîteva condiţii:

— să fie greu solubil în mediul în care are loc precipitarea,
— să aibă o compoziţie bine determinată, adică să aibă o formulă bine cunoscută,
— să se filtreze şi să se spele uşor; să nu îşi modifice compoziţia la spălare,
— la calcinare să capete o compoziţie bine definită.

Precipitatele care îndeplinesc aceste condiţii sînt: $AgCl$, $PbSO_4$, $BaSO_4$, CaC_2O_4 etc.

Sînt însă factori care pot să influenţeze solubilitatea precipitatelor, cum ar fi:

— excesul de reactiv de precipitare, care are rolul de a micşora solubilitatea precipitatului;

— modificarea pH-ului soluţiei în care se găseşte precipitatul, pentru a-i micşora solubilitatea (de exemplu, $AgCl$ se precipită în mediu de acid azotic, $Fe(OH)_3$ se precipită în mediu bazic). Există însă şi cazuri în care, în urma reacţiei de precipitare se formează un acid tare, care solubilizează precipitatul. De exemplu:



$$CaCl_2 + H_2C_2O_4 = CaC_2O_4 + 2HCl$$

Pentru a înlătura efectul acesta nedorit, care duce la precipitarea incompletă a calciului ca oxalat, se conduce precipitarea în mediu neutru sau slab amoniacal.

Filtrarea precipitatelor. Este a doua operaţie de mare importanţă în analiza gravimetrică. Filtrarea se poate realiza cu ajutorul unei pîlnii cantitative şi folosind filtre de hîrtie cantitativă (fig. 9.1), de porţelan poros, sticlă poroasă sau filtre de azbest. Filtrarea prin hîrtie de filtru cu porii foarte mici („hîrtie cu bandă albastră") se aplică precipitatelor foarte fine ($BaSO_4$, $PbSO_4$). Hîrtia de filtru cu porii de mărime medie, „hîrtia cu

bandă albă", se utilizează pentru filtrarea precipitatelor cu granule medii (AgCl, AgBr). Pentru filtrarea precipitatelor gelatinoase sau cu particule mari se folosește „hîrtia cu bandă neagră", care are porii mai mari. În cazul precipitatelor care se separă de soluție prin filtrare, se usucă și se cîntăresc ca atare, filtrarea se va efectua cu ajutorul creuzetului cu masă filtrantă, într-o instalație ca cea din figura 9.2. Creuzetul cu precipitat se usucă la etuvă sau se spală cu alcool, apoi cu eter și se usucă în vid. De cele mai multe ori filtrarea se execută la cald, ridicarea temperaturii mărind viteza de curgere a filtratului.

Spălarea precipitatelor. După aducerea precipitatului pe filtru se execută operația de spălare. Spălarea precipitatului are drept scop îndepărtarea soluției în care s-a făcut precipitarea, soluție ce poate să conțină fie exces de reactiv, fie alți ioni care trebuie

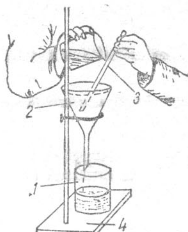
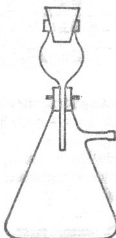
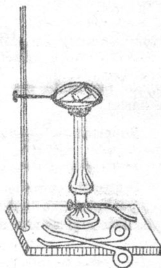


Fig. 9.1. Instalație de filtrare:
1 — *pahar cilindric pentru colectarea filtratului;*
2 — *pîlnie de filtrare;*
3 — *baghetă de sticlă;*


Fig. 9.2. Instalație de filtrare la vid.


Fig. 9.3. Dispozitiv pentru calcinarea precipitatelor.

determinați în filtrat. Lichidul de spălare poate fi apa sau un alt lichid și este totdeauna indicat de metoda de determinare. În general, preciptatele greu solubile se spală cu apă caldă sau rece, iar precipitatele cu o solubilitate medie se spală cu apă ce conține puțin reactiv de precipitare. Spălarea se repetă pînă cînd o probă din filtrat nu mai dă reacția pozitivă pentru ionul care trebuie eliminat. De exemplu, precipitatul de AgCl se spală cu apă cu puțin HNO_3 pînă cînd o probă din filtrat nu mai indică prezența ionului Cl^-.

Uscarea și calcinarea precipitatului. Această operație se efectuează la etuvă, la o temperatură de 100—150°C și are drept scop îndepărtarea apei. Dacă filtrarea s-a executat pe un creuzet cu masă filtrantă, uscarea se poate face, în funcție de natura precipitatului, fie în etuvă, fie prin spălare cu alcool și eter și apoi uscarea în curent de aer (vid). Uscarea în vid se realizează în exsicatoare de vid (fig. 5.2. *m*).

Sînt situații cînd precipitatele nu pot fi aduse într-o formă stabilă prin simplă uscare. În acest caz precipitatele se supun calcinării. Calcinarea înseamnă încălzirea creuzetului de porțelan (după ce în prealabil a fost adus la o greutate constantă) în cuptor electric sau în flacăra unui suflător cu aer, sau a unui bec de gaz, temperatura de calcinare depășind 400°C (fig. 9.3). Pentru aducerea precipitatului din pîlnie în creuzet se adună hîrtia de filtru deasupra precipitatului, cu ajutorul unei pensete, și se introduce în creuzet în așa fel încît vîrful conului filtrului să fie în sus. Se așază

apoi creuzetul pe un triunghi, la o distanță de 30 cm deasupra flăcării, pînă se usucă. După uscarea completă se coboară triunghiul cu creuzetul, se lasă să ardă liniștit filtrul, pînă se calcinează complet precipitatul. După ce creuzetul cu substanța s-a răcit 30 minute în exsicator, se cîntărește la balanța analitică. Se repetă operația pînă la greutate constantă.

Calcularea rezultatelor analizei. Precipitalele obținute în dozările gravimetrice au compoziție exact cunoscută. Cunoscîndu-se cantitatea de substanță luată inițial la analiză, precum și greutatea precipitatului cîntărit, se poate determina cantitatea de element care ne interesează.

Exemplu. S-a luat la analiză *a* g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ și s-a precipitat bariul sub formă de $BaSO_4$. Cantitatea de $BaSO_4$ cîntărită este *p*. Conținutul bariului în $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ va fi:

$$BaSO_4 : Ba = p : x \text{ de unde}$$

$$x = \frac{Ba}{BaSO_4} \cdot p; \quad x = \frac{137,4}{233,5} \cdot p; \quad x = 0,5884 \cdot p; \quad x = f \cdot p$$

(cifrele reprezintă masa atomică a bariului, respectiv masa moleculară a sulfatului de bariu).

Raportul $\frac{Ba}{BaSO_4} = \frac{137,4}{233,5} = 0,5884$ se numește *factor de transformare* sau *factor gravimetric* și se notează cu *f*.

Pentru a determina procentul de Ba în proba de analizat (adică în $BaCl_2 \cdot 2H_2O$), deci puritatea substanței, se raportează cantitatea *x* la cantitatea de substanță luată la analiză *a* și se înmulțește cu 100.

$$Ba\% = \frac{x}{a} \cdot 100; \quad Ba\% = \frac{fp}{a} \cdot 100.$$

Dacă se cere cantitatea de sulfat din proba de analizat, valoarea factorului va fi alta, și anume:

$$\frac{SO_4}{BaSO_4} = \frac{96,06}{233,5} = 0,4115.$$

Factorii de transformare sînt calculați pentru mulți compuși și se găsesc tabelați (vezi anexa 5).

Rezultatele analizelor se exprimă în procente de elemente, ioni, oxizi etc. Suma componenților pentru o analiză executată corect se află între 99,7 și 100,5 procente.

Calculul formulei chimice a unei substanțe din datele analitice. Datele obținute în urma determinării (prin metode gravimetrice) reprezintă procentele elementelor componente ale unei substanțe, și se pot utiliza pentru determinarea formulei unei substanțe. De exemplu, să presupunem că s-au obținut următoarele date dintr-o serie de determinări gravimetrice făcute asupra unei substanțe: Fe 14,30%; NH_4^+ 9,03%; SO_4^{2-} 49,25%; H_2O 27,70%. Raportînd aceste date la masele atomilor, ionilor sau moleculelor respective se obțin niște numere care indică atomi-grami, ioni-grami sau molecule-grami ce se găsesc în 100 g substanță analizată.

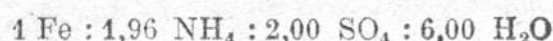
$$Fe \quad 14,30 : 55,84 = 0,256$$

$$NH_4^+ \quad 9,03 : 18,04 = 0,500$$

$$SO_4^{2-} \quad 49,25 : 96,06 = 0,512$$

$$H_2O \quad 27,70 : 18,02 = 1,537$$

În continuare, raportînd fiecare dintre rezultatele obținute la cel mai mic dintre ele, se obține raportul în care se găsesc acești componenți în sare.



$$1\ Fe : 1{,}96\ NH_4 : 2{,}00\ SO_4 : 6{,}00\ H_2O$$

Formula chimică a substanței este:
$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ sau $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6\ H_2O$. Aceasta este formula sării Mohr.

9.1. Aparatură și ustensile

În general aparatele și ustensilele de laborator sînt confecționate din sticlă, porțelan, metale (platină, oțel, argint).

1. Din sticlă se confecționează: fiole de cîntărire, pahare cilindrice, baghete, sticle de ceas, cilindri gradați, pipete, pîlnii de sticlă, creuzete filtrante, exsicatoare, tuburi de precipitare.

2. Din porțelan se confecționează: creuzete simple sau cu masă filtrantă, mojare cu pistil etc.

3. Din metal se confecționează: stative, trepiede, creuzete, capsule, pensete, cleşte de creuzet, inele, becuri de gaz, triunghiuri pentru creuzete, baie de apă, baie de nisip, suflător cu aer (fig. 9.4).

Aparatura folosită în practica analizelor gravimetrice este prezentată în figura 5.2 și se va aminti materialul necesar la fiecare determinare. Aparatele și ustensilele de laborator vor fi descrise în cadrul orelor de aplicații practice.

9.2. Determinări gravimetrice

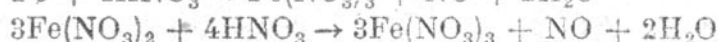
9.2.1. Determinarea gravimetrică a fierului ca Fe_2O_3

Fierul se determină în minereuri (pirită, silicați) exclusiv ca oxid, după precipitarea lui ca hidroxid. Deoarece fierul se poate găsi în soluție și ca Fe^{2+}, care nu precipită cantitativ ca hidroxid, este necesar să se oxideze Fe^{2+} la Fe^{3+} cu acid azotic concentrat și apoi să se precipite ca hidroxid, cu o soluție apoasă de amoniac.

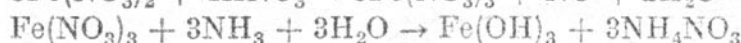
Reacțiile care au loc sînt:



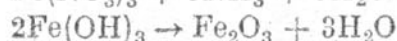
$$Fe + 4HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$$



$$3Fe(NO_3)_2 + 4HNO_3 \rightarrow 3Fe(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$$



$$Fe(NO_3)_3 + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3NH_4NO_3$$



$$2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$$

Experiență

Aparatură necesară

1. Pahar cilindric 200 ml
2. Baghetă de sticlă cu cauciuc
3. Pîlnie sticlă cantitativă
4. Stropitor cu apă cu NH_4NO_3 1–2%
5. Sticlă de ceas
6. Creuzet de porțelan
7. Sită azbest
8. Bec de gaz
9. Triunghi de porțelan
10. Spatulă
11. Exsicator
12. Trepied

Substanțe necesare

1. HCl 1 : 1
2. HNO_3 concentrat
3. NH_3 10%
4. NH_4NO_3
5. $AgNO_3$ soluție 1%
6. NH_4Cl

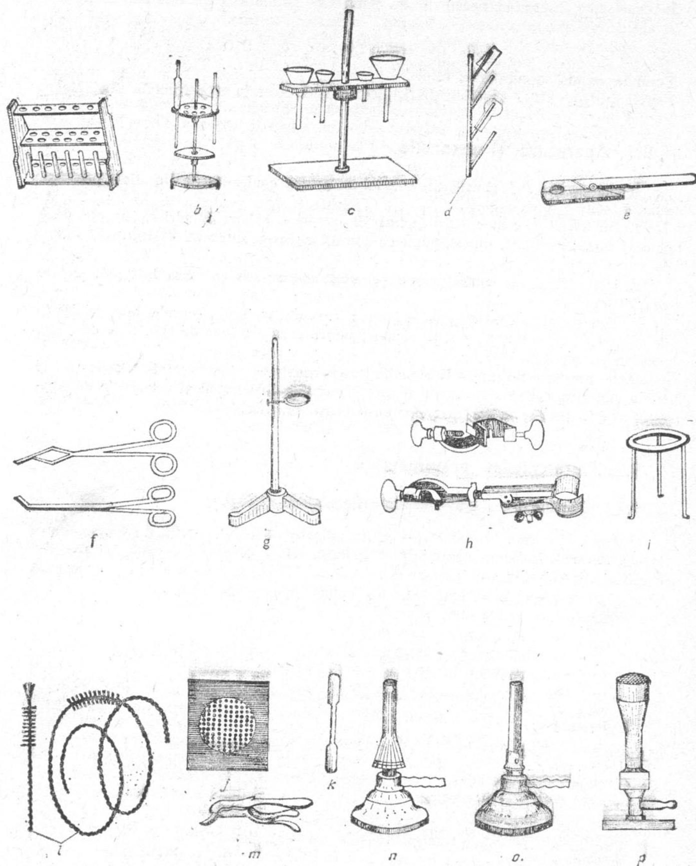


Fig. 9.4. Ustensile din lemn și din metal, diverse accesorii de laborator:

a — *stativ pentru eprubete;* b — *stativ pentru pipete;* c — *stativ pentru pîlnii;* d — *stativ pentru uscarea vaselor;* e — *cleşte pentru eprubete;* f — *cleşti pentru creuzete;* g — *stativ cu inel metalic;* h — *cleme metalice;* i — *trepied;* — j — *sită cu asbest;* k — *spatulă;* l — *perii de spălat vase;* m — *presă de dopuri;* n — *bec Teclu;* o — *bec Bunsen;* p — *bec Meker.*

Modul de lucru

În paharul de 200 ml în care se găsește proba de analizat ($FeSO_4$, sare Mohr) se adaugă 1 ml HNO_3 concentrat, se acoperă cu sticla de ceas și se încălzește 5 minute la fierbere, pentru oxidarea fierului. După oxidare se îndepărtează flacăra, se spală sticla de ceas cu apă distilată, se diluează proba de analizat pînă la 150 ml, se adaugă 5 g NH_4Cl, sau 5 ml soluție acid clorhidric (1 :1). Apoi se aduce soluția la fierbere. După îndepărtarea flacării se adaugă soluție de amoniac 10%, agitînd continuu cu bagheta. (Atenție! bagheta nu se mai scoate din pahar, pînă cînd se aduce tot precipitatul pe filtru.) Se adaugă soluție de amoniac pînă cînd se simte miros slab. La o precipitare completă, precipitatul roșu-brun de hidroxid feric se depune pe fundul paharului, iar lichidul de deasupra este limpede. După ce precipitatul s-a depus se filtrează prin hîrtia cu pori mari (bandă neagră), se spală prin decantare cu apă fierbinte ce conține azotat de amoniu și apoi se aduce precipitatul pe filtru (fig. 9.1). Apoi se spală pereții paharului cu bagheta de cauciuc, pentru aducerea întregii cantități de hidroxid pe filtru. Se continuă spălarea pînă cînd o probă din filtrat nu mai indică prezența ionului de clor (încercare cu soluție de $AgNO_3$). Filtrul cu precipitat se introduce într-un creuzet de porțelan adus la greutate constantă, se usucă încet la o distanță mai mare de flacără (pînă se îndepărtează apa), apoi se coboară triunghiul cu creuzetul și se arde încet hîrtia de filtru. Numai după ce s-a ars filtrul se trece la calcinarea puternică, la 800°C, pentru a transforma total hidroxidul feric în oxid feric.

După calcinare se trece creuzetul în exsicator și după 30 minute se cîntărește. Se repetă operațiile de calcinare și cîntărire pînă la greutate constantă a creuzetului.

Calcularea cantității de fier din probă

$Fe_2O_3 \ldots\ldots\ldots 2 \cdot 56$ g Fe

a g$Fe_2O_3 \ldots\ldots\ldots x$

$$x = \frac{2 \cdot 56}{Fe_2O_3} \cdot a; \quad x = f \cdot a \text{ unde } f = 0{,}6994.$$

Pentru a determina procentul de fier din probă se împarte greutatea compusului, $x = f \cdot a$ cu cantitatea p de substanță luată la analiză și se multiplică cu 100.

$$Fe\% = \frac{x}{p} \cdot 100; \quad Fe\% = \frac{f \cdot a}{p} \cdot 100.$$

9.2.2. Determinarea gravimetrică a cuprului ca tiocianură de cupru

Cuprul fiind un metal foarte utilizat în tehnică și prezent în multe minereuri și aliaje se determină frecvent sub formă de tiocianură de cupru. Determinarea este rapidă și filtrarea se face pe creuzet cu masă filtrantă. Reacțiile care au loc se bazează pe reducerea Cu^{2+} la Cu^{+} cu o soluție de SO_2.



$$2CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O + 2NH_4SCN \rightarrow 2CuSCN + 2NH_4HSO_4 + H_2SO_4$$

Aparatură necesară

1. Pahar cilindric de 200 ml
2. Baghetă de sticlă
3. Creuzet cu masă filtrantă
4. Vas de trompă
5. Exsicator de vid
6. Pîlnia de sticlă cu inel de cauciuc
7. Stropitor
8. Sită azbest
9. Trepied
10. Bec de gaz.

Substanțe necesare

1. Soluție apoasă de SO_2 5%
2. NH_4OH 2N
3. NH_4SCN soluție 0,1 N

Experiență

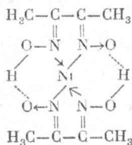
Modul de lucru

Soluția din paharul cilindric, ce conține ioni de Cu^{2+}, neutră sau slab acidă (100 ml), se tratează cu o soluție apoasă de dioxid de sulf 5% (20 ml pentru 0,1 g Cu^{2+}). Se adaugă apoi soluție de NH_4OH 2 N pînă la apariția unei tulburări, care se dizolvă la adăugarea cîtorva picături de soluție de dioxid de sulf. Se adaugă în continuare 20 ml soluție tiocianură de amoniu, se agită puternic cu bagheta 5 minute, încălzind paharul pe sită. Tiocianura de cupru (I), un precipitat alb brînzos, se depune cu ușurință prin fierbere. Soluția de deasupra precipitatului trebuie să fie limpede și să miroase a dioxid de sulf. Dacă lichidul de deasupra precipitatului nu este limpede, se mai adaugă tiocianură, cu pipeta, pînă la precipitare completă. Se lasă apoi să se răcească paharul cu precipitat (1 oră), se filtrează pe un creuzet cu masă filtrantă (fig. 9.2) și se spală cu apă rece de 3—4 ori. Se usucă la etuvă la 120°C. Se răcește în exsicator și se cîntărește. Se repetă operația pînă la greutate constantă.

Factorul de transformare este: $f = 0,5226$.

9.2.3. Determinarea nichelului cu dimetilglioximă

Nichelul intră în componența a o serie de aliaje și oțeluri speciale. Una dintre cele mai precise metode de determinare a nichelului în aceste cazuri este dozarea lui cu dimetilglioximă. În urma reacției dintre nichel și reactiv se formează un compus de culoare roșie, de formula următoare:



Aparatură necesară

1. Pahar cilindric de 300 ml
2. Creuzet filtrant
3. Stropitor
4. Bec de gaz
5. Sită azbest
6. Baghetă
7. Trepied
8. Pîlnie cu inel de cauciuc
9. Vas de filtrare în vid
10. Exsicator de vid

Substanțe necesare

1. Dimetilglioximă soluție alcoolică 1%
2. Amoniac 10%
3. Alcool 98%
4. Eter

Experiență

Modul de lucru

200 ml soluție neutră sau slab bazică, ce conține sare de nichel, se aduce la fierbere și se adaugă sub agitare un exces de soluție acoolică de dimetilglioximă (reactivul trebuie să fie cam de 5 ori mai mult decît cantitatea teoretic necesară). Apoi se adaugă, în picături, soluție de amoniac diluat pînă cînd se simte un miros slab. În acest timp se separă un precipitat roșu, sub formă de ace fine, strălucitoare. Se filtrează soluția fierbinte (se poate și după 1—2 ore) pe creuzet filtrant, se aduce cantitativ precipitatul pe creuzet, cu apă fierbinte (70—80°C), se spală apoi cu apă rece pînă se răcește creuzetul, apoi cu alcool și eter și se usucă în vid pînă la greutate constantă; $f = 0,2032$.

REACTIVI FOLOSIȚI ÎN ANALIZA CALITATIVĂ

1. Acizi și baze concentrate

Denumirea	formula	Densit. g/cm^3	Conținutul g/100 g apă (% în masă)	Concentrația
Acetic	CH_3COOH	1,07	70	12 N
Acetic glacial	CH_3COOH	1,05	99,5	17 N
Amoniac	NH_3	0,91	25	13 N
Azotic	HNO_3	1,4	67	15 N
Clorhidric	HCl	1,19	37,23	12 N
Fosforic	H_3PO_4	1,53	70	11 N
Sulfuric	H_2SO_4	1,84	95,60	36 N

2. Soluții de acizi

Denumirea	Formula	Concentrația	Modul de preparare
Acetic	CH_3COOH	6 N	350 ml acid acetic glacial se diluează cu apă la un litru
Acetic	CH_3COOH	2 N	120 ml acid acetic glacial se diluează cu apă la un litru
Azotic	HNO_3	6 N	380 ml acid azotic concentrat (densit. 1,4) se diluează cu apă la un litru
Azotic	HNO_3	2 N	125 ml acid azotic concentrat (densit. 1,4) se diluează cu apă la un litru
Clorhidric	HCl	6 N	500 ml acid clorhidric concentrat (densit. 1,19) se diluează cu apă la un litru
Clorhidric	HCl	2 N	170 ml acid clorhidric concentrat (gr. sp. 1,19) se diluează cu apă la un litru
Sulfuric	H_2SO_4	6 N	170 ml acid sulfuric concentrat (densit. 1,84) se adaugă cu atenție la 830 ml apă.
Sulfuric	H_2SO_4	2 N	55 ml acid sulfuric concentrat (densit. 1,84) se adaugă cu atenție la 945 ml apă

3. Soluții de baze

Denumirea	Formula	Concentrația	Modul de preparare
Amoniac	NH_3	6 N	460 ml dintr-o soluție 25% de amoniac (densit. 0,9) se diluează cu apă la un litru
Amoniac	NH_3	2 N	150 ml soluție 25% amoniac (densit. 0,9) se diluează cu apă la un litru
Hidroxid de bariu	$Ba(OH)_2$	0,4 N	Soluție apoasă saturată
Hidroxid de calciu	$Ca(OH)_2$	0,04 N	Soluție apoasă saturată
Hidroxid de potasiu	KOH	6 N	340 g KOH se dizolvă în apă și soluția obținută se diluează la un litru

(continuare)

Denumirea	Formula	Concentrația	Modul de preparare
Hidroxid de potasiu	KOH	2 N	112 g KOH se dizolvă în apă și soluția obținută se diluează cu apă la un litru
Hidroxid de sodiu	$NaOH$	6 N	240 g NaOH se dizolvă în apă și soluția obținută se diluează cu apă la un litru
Hidroxid de sodiu	$NaOH$	2 N	80 g NaOH se dizolvă în apă și soluția obținută se diluează cu apă la un litru

Anexa 2

SĂRURI ȘI REACTIVI ANORGANICI

Denumirea	Formula	Prepararea soluției	Concentrația
Acetat de amoniu	CH_3COONH_4	300 g sare la litru apă	4 N
Acestat de lantan	$(CH_3COO)_3La$	Soluție apoasă 1%	
Acetat de magneziu-uranil	$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot Mg(CH_3COO)_2$	Se amestecă volume egale din două soluții: *a)* 10 g acetat de uranil 6 ml acid acetic glacial, 100 ml apă; *b)* 33 g acetat de magneziu, 10 g acid acetic glacial, 100 ml apă. Se introduce un cristal de NaCl și după 24 ore se filtrează precipitatul format	
Acetat de plumb	$(CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O$	95 g sare la 1 litru apă	0,5 N
Acetat de sodiu	$CH_3COONa \cdot 3H_2O$	Soluție apoasă 10%	
Acetat de sodiu	$CH_3COONa \cdot 3H_2O$	400 g sare la 1 litru apă	3 N
Acetat de uranil	$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$	2 g sare la 100 ml apă	0,1 N
Acetat de zinc și acetat de uranil	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot UO_2(CH_3COO)_2$	*a)* 10 g acetat de uranil se dizolvă la cald în 6 ml acid acetic 30% și se diluează cu apă la 50 ml; *b)* 30 g acetat de zinc se triturează la mojar cu 3 ml acid acetic 30% și se diluează cu apă la 50 ml. Suspensiile *a* și *b* se amestecă, obținându-se o soluție transparentă; se adaugă o picătură dintr-o soluție 0,1% de NaCl. După 24 ore se filtrează precipitatul format	

Denumirea	Formula	Prepararea soluţiei	Concentraţia
Antimoniat de potasiu	$K[Sb(OH)_6]$	Soluţie proaspăt preparată: 20 g sare se fierb cîteva minute cu un litru apă, se răceşte bine, se lasă în repaus şi se decantează soluţia de deasupra precipitatului cu ajutorul unui sifon	
Apă de brom	Br_2	Soluţie saturată apoasă 3,5 g brom (1 ml) la 100 ml apă	
Apă de clor	Cl_2	Soluţie apoasă de clor saturată la rece	
Apă oxigenată (perhidrol)	H_2O_2	Perhidrol comercial (soluţie 30% de H_2O_2)	
Apă oxigenată	H_2O_2	Soluţie 3%: perhidrolul comercial (soluţie 30% de H_2O_2) se diluează cu apă de 10 ori cantitatea	
Apă oxigenată	H_2O_2	Soluţie 6%: perhidrolul comercial se diluează cu apă de 5 ori cantitatea	
Azotat de amoniu	NH_4NO_3	160 g sare la un litru apă	2 N
Azotat de argint	$AgNO_3$	17 g sare la litru apă (se păstrează într-o sticlă de culoare închisă)	0,1 N
Azotat de cobalt	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	4,5 g sare la 100 ml apă (se întrebuinţează pentru obţinerea albastrului de Thénard)	0,3 N
Azotat de cobalt	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	75 g sare la litru de apă	0,5 N
Azotat de mercur (I)	$Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	28 g sare se dizolvă în 100 ml acid azotic 2 N, se diluează cu apă la un litru şi se adaugă cîteva picături de mercur metalic	0,1 N
Azotat de plumb	$Pb(NO_3)_2$	83 g sare la litru apă	0,5 N
Azotit de potasiu	KNO_2	45 g sare la un litru apă	0,5 N
Azotit de sodiu	$NaNO_2$	210 g sare la litru apă	3 N
Bicromat de potasiu	$K_2Cr_2O_7$	25 g sare la un litru apă (se întrebuinţează ca oxidant)	0,5 N
Bromură de potasiu	KBr	60 g sare la un litru apă	0,5 N
Carbonat acid de potasiu	$KHCO_3$	100 g sare la un litru apă rece	1 N
Carbonat de amoniu	$(NH_4)_2CO_3$	100 g sare se dizolvă într-un amestec de 100 ml amoniac concentrat (25%) şi 500 ml apă şi se diluează cu apă la un litru	2 N

Denumirea	Formula	Prepararea soluției	Concentrația
Carbonat de potasiu	K_2CO_3	45 g sare la un litru apă	0,5 N
Carbonat de sodiu	Na_2CO_3	150 g sare anhidră se dizolvă într-un litru apă	3 N
Cianură de potasiu	KCN	6 g sare la un litru apă	0,1 N
Clorură de aluminiu	$AlCl_2 \cdot 6H_2O$	40 g sare se umezesc cu 20 ml acid clorhidric 6 N și se diluează cu apă la un litru	0,5 N
Clorură de amoniu	NH_4Cl	54 g sare la un litru apă	1 N
Clorură de amoniu	NH_4Cl	Soluție apoasă saturată	
Clorură de bariu	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	61 g sare la un litru apă	0,5 N
Clorură de calciu	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	55 g sare la un litru apă	0,5 N
Clorură de cobalt	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	60 g sare la un litru apă	0,5 N
Clorură de cupru	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	8 g sare la un litru apă	0,1 N
Clorură de magneziu	$MgCl_2 \cdot 4H_2O$	100 g sare la un litru apă	0,5 N
Clorură de mercur (II)	$HgCl_2$	14 g sare se dizolvă într-un litru de apă fierbinte	
Clorură de potasiu	KCl	40 g sare la un litru apă	0,5 N
Clorură de staniu (II)	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	56 g sare se dizolvă în 100 ml HCl (1,19) se diluează cu apă la un litru și se introduc cîteva granule de staniu metalic. Se păstrează într-o sticlă cu dop șlefuit.	0,5 N
Clorură de fier (III)	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	135 g sare se dizolvă în 50 ml acid clorhidric 6 N și 200 ml apă și se diluează la un litru (se întrebuințează ca oxidant)	0,5 N
Clorură de fier (II)	$FeCl_2 \cdot 6H_2O$	Soluție proaspăt preparată care nu conține acid liber: 45 g sare la un litru apă (se întrebuințează pentru precipitarea ionului PO_4^{3-})	0,5 N
Cromat de potasiu	K_2CrO_4	100 g sare la un litru apă	0,5 N
Fericianură de potasiu	$K_3[Fe(CN)_6]$	55 g sare la un litru apă	0,5 N
Ferocianură de potasiu	$K_4[Fe(CN)_3] \cdot 3H_2O$	210 g sare la un litru apă	2 N
Ferosulfat de amoniu (sarea lui Mohr)	$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	200 g sare se dizolvă în 100 ml acid sulfuric 6 N și se diluează cu apă la un litru (se întrebuințează ca reducător)	0,5 N
Fosfat de amoniu monoacid	$(NH_4)_2HPO_4$	22 g sare la un litru apă	0,5 N
Fosfat de sodiu monoacid	$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	120 g sare la un litru apă	1 N

Denumirea	Formula	Prepararea soluției	Concentrația
Hexanitrocobaltit de sodiu	$Na_3[Co(NO_2)_6]$	100 ml dintr-o soluție 30% de $NaNO_2$ și 100 ml dintr-o soluție 10% de $Co(NO_2)_2$ se amestecă; la amestec se adaugă 25 ml acid acetic 70%, se agită bine și se lasă în repaus. Ziua următoare în cazul formării unui precipitat galben, se filtrează sau se decantează. Se păstrează într-o sticlă de culoare închisă	
Iodură de potasiu	KI	80 g sare la un litru apă	0,5 N
Mixtură magneziană		55 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ și 140 NH_4Cl se dizolvă în apă, se adaugă 120 ml soluție 25% amoniac și se diluează cu apă la un litru	
Nitroprusiat de sodiu	$Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$	50 g sare la un litru apă	
Oxalat de amoniu	$(NH_4)_2C_2O_4$	35 g sare la un litru apă	0,5 N
Permanganat de potasiu	$KMnO_4$	3 g sare la un litru apă (se întrebuințează ca oxidant)	0,1 N
Polisulfură de amoniu	$(NH_4)_2S_2$	150 ml NH_4OH 25% se saturează la rece cu hidrogen sulfurat, se adaugă 250 ml NH_4OH 26%, se dizolvă 10 g sulf sub agitare și se diluează cu apă la un litru. Se păstrează într-o sticlă de culoare închisă	0,6 N
Reactiv Nessler		50 g KI se dizolvă în 50 ml apă, la soluția obținută se adaugă treptat o soluție saturată de $HgCl_2$ (6 g $HgCl_2$ la 100 ml apă) pînă la apariția unui precipitat stabil de HgI_2. Se adaugă apoi 200 ml soluție 6 N de NaOH și se diluează cu apă la un litru. Se lasă în repaus și se decantează lichidul limpede într-o sticlă de culoare închisă	
Rodanură de amoniu	NH_4SCN	80 g sare la un litru apă: soluție saturată în acetonă	1 N

(continuare)

Denumirea	Formula	Prepararea soluției	Concentrația
Rodanură de potasiu	KSCN	100 g sare la un litru apă, sau o soluție saturată în acetonă	1 N
Sulfat de amoniu	$(NH_4)_2SO_4$	130 g sare la un litru apă	
Sulfat de cupru	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	13 g sare la un litru apă	0,1 N
Sulfat de fier (II)	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	140 g sare se dizolvă în apă care conține 50 ml acid sulfuric 6 N și se diluează cu apă la un litru (se întrebuințează ca reducător)	0,5 N
Sulfat de fier (II)	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Soluție apoasă saturată la rece (se întrebuințează pentru identificarea ionilor NO_3^- și NO_2^-)	
Sulfat de magneziu	$MgSO_4$	Soluție apoasă 1%	
Sulfat de mangan	$MnSO_4 \cdot 5H_2O$	60 g sare la un litru apă	0,5 N
Sulfat de potasiu	K_2SO_4	80 g sare la un litru apă	0,5 N
Sulfat de zinc	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	72 g sare la un litru apă	0,5 N
Sulfat de sodiu	$Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$	63 g sare la un litru apă (soluția trebuie să fie proaspăt preparată)	0,5 N
Sulfură de amoniu	$(NH_4)_2S$	Apa distilată se saturează la rece cu hidrogen sulfurat. La un volum de apă de hidrogen sulfurat astfel obținută, se adaugă 1/10 volume soluție 2 N de NH_4OH	0,1 N
Sulfură de sodiu	Na_2S	63 ml soluție 5 N de NaOH se saturează la rece cu hidrogen sulfurat, se adaugă un volum egal de NaOH 5 N și se diluează cu apă la un litru	
Tartrat acid de sodiu	$NaHC_4H_4O_6$	30 g acid tartric și 45 g tartrat de sodiu $Na_2C_4H_4O_6$ se dizolvă într-un litru de apă. Pentru conservare se adaugă cîteva picături dintr-o soluție de $HgCl_2$	
Tartrat de amoniu	$(NH_4)_2C_4H_4O_6$	Soluție apoasă 30%	
Tartrat de potasiu și sodiu (sarea Seignette)	$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	140 g sare la un litru apă	1 N
Tiosulfat de sodiu	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	125 g sare la un litru apă	0,5 N

SOLVENȚI ORGANICI

Denumirea	Formula	Temperatura de fierbere, °C
Acetonă	$CH_3-CO-CH_3$	56
Alcool etilic (etanol)	C_2H_5OH	78,3
Alcool izoamilic	$(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2OH$	131
Alcool metilic (metanol)	CH_3OH	64,7
Benzen	C_6H_6	80,2
Cloroform	$CHCl_3$	61,2
Sulfură de carbon	CS_2	46.3
Tetraclorură de carbon	CCl_4	76,7

Anexa 4

INDICATORI MAI IMPORTANȚI PENTRU DETERMINAREA *p*H-ULUI

Denumirea	Concentrația %	Solventul	Intervalul de viraj al *p*H-ului și culoarea indicatorului
Albastru de bromfenol	0,04	Alcool	Galben 3,0—4,6 albastru-violet
Albastru de bromtimol	0,04	Alcool	Galben 6,0—7,6 albastru
Albastru de timol (primul viraj al culorii)	0,04	Alcool	Roșu 1,2—2,8 galben
Albastru de timol (al doilea viraj)	0,04	Alcool	Galben, 8,0—9,6 albastru
Azoliimin (turnesol)	0,5	Apă	Roșu 5,0—8,0 albastru
Fenolftaleină	0,1	Alcool	Incolor 8,2—10,0 roșu
Galben de alizarină	0,1	Apă	Galben 10,1—12,1 liliachiu
Metiloranj	0,1	Apă	Roșu 3,1—4,4 portocaliu
Purpură de brom-crezol	0,04	Alcool	Galben 5,2—6,8 violet
Roșu de alizarină	0,1	Apă	Galben 3,7—5,2 violet
Roșu de crezol	0,02	Alcool	Galben 7,2—8,8 roșu
Roșu de fenol	0,02	Alcool	Galben 6,8—8,4 roșu
Roșu de metil	0,1	Apă	Roșu 4,4—6,2 galben
Timolftaleină	0,04	Alcool	Incolor 9,3—10,5 albastru

Anexa 5

FACTORI PENTRU ANALIZA GRAVIMETRICĂ

Ionul (elementul) de izolat	Forma de precipitare	Forma de cîntărire	Factorul
Ag	AgCl	AgCl	0,7526
Al	$Al(OH)_3$	Al_2O_3	0,52 91
Ba	$BaSO_4$	$BaSO_4$	0,6570
Cl	AgCl	AgCl	0,2474
Cu	CuSCN	CuSCN	0,5226
Fe	$Fe(OH)_3$	Fe_2O_3	0,6994
Mg	$MgNH_4PO_46H_2O$	$Mg_2P_2O_7$	0,2185
Ni	$Ni(dimet)_2$	$Ni(dimet)_2$	0,2032
Pb	$PbSO_4$	$PbSO_4$	0,6833
SO_4	$BaSO_4$	$BaSO_4$	0,4115

MASE ATOMICE

Numele elementului	Simbolul	Numărul de ordine	Masă atomică
Actiniu	Ac	89	227
Aluminiu	Al	13	26,98
Americiu	Am	95	243
Argint	Ag	47	107,880
Argon	Ar	18	39,944
Arsen	As	33	74,91
Astatiniu	At	85	210
Aur	Au	79	197,2
Azot (Nitrogen)	N	7	14,008
Bariu	Ba	56	137,36
Beriliu	Be	4	9,013
Berkeliu	Bk	97	249
Bismut	Bi	83	209,00
Bor	B	5	10,82
Brom	Br	35	79,916
Cadmiu	Cd	48	112,41
Calciu	Ca	20	40,08
Californiu	Cf	98	251
Carbon	C	6	12,010
Ceriu	Ce	58	140,13
Cesiu	Cs	55	132,91
Clor	Cl	17	35,457
Cobalt	Co	27	58,94
Cripton	Kr	36	83,80
Crom	Cr	24	52,01
Cupru	Cu	29	63,54
Curiu	Cm	96	247
Disprosiu	Dy	66	162,51
Einsteiniu	Es	99	254
Erbiu	Er	68	167,7
Europiu	Eu	63	152,0
Fermiu	Fm	100	253
Fier	Fe	26	55,85
Fluor	F	9	19,00
Fosfor	P	15	30,974
Franciu	Fr	87	223
Gadoliniu	Gd	64	156,26
Galiu	Ga	31	69,72
Germaniu	Ge	32	72,60
Hafniu	Hf	72	178,50
Heliu	He	2	4,003
Hidrogen	H	1	1,0080
Holmiu	Ho	67	164,94
Indiu	In	49	114,76
Iod	I	53	126,91

(continuare)

Numele elementului	Simbolul	Numărul de ordine	Masă atomică
Iridiu	Ir	77	193,1
Lantan	La	57	138,92
Litiu	Li	3	6,940
Luteţiu	Lu	71	174,99
Magneziu	Mg	12	24,32
Mangan	Mn	25	54,94
Mendeleviu	Md	101	256
Mercur (Hidrargir)	Hg	80	200,61
Molibden	Mo	42	95,95
Neodim	Nd	60	144,27
Neon	Ne	10	20,183
Neptuniu	Np	93	237
Nichel	Ni	28	58,71
Niobiu	Nb	41	92,91
Osmiu	Os	76	190,2
Oxigen	O	8	16,0000
Paladiu	Pd	46	106,1
Platină	Pt	78	195,09
Plumb	Pb	82	207,21
Plutoniu	Pu	94	242
Poloniu	Po	84	210,0
Potasiu (Kaliu)	K	19	39,100
Praseodim	Pr	59	140,92
Prometiu	Pm	61	147
Protactiniu	Pa	91	231
Radiu	Ra	88	226,05
Radon	Rn	86	222
Reniu	Re	75	186,28
Rodiu (Rhodium)	Rh	45	102,91
Rubidiu	Rb	37	85,48
Ruteniu	Ru	44	101,1
Samariu	Sm	62	150,35
Scandiu	Sc	21	44,96
Seleniu	Se	34	78,96
Siliciu	Si	14	28,09
Sodiu (Natriu)	Na	11	22,991
Staniu	Sn	50	118,70
Stibiu (Antimoniu)	Sb	51	121,76
Stronţiu	Sr	38	87,63
Sulf	S	16	32,006
Taliu	Tl	81	204,39
Tantal	Ta	73	180,95
Tehneţiu	Tc	43	99
Telur	Te	52	127,61
Terbiu	Tb	65	158,93
Titan	Ti	22	47,90
Toriu (Thorium)	Th	90	232,05
Tuliu (Thulium)	Tu	69	168,94

(continuare)

Numele elementului	Simbolul	Numărul de ordine	Masă atomică
Uraniu	U	92	238,07
Vanadiu	V	23	50,95
Wolfram	W	74	183,92
Xenon	Xe	54	131,3
Ytebriu	Yb	70	173,04
Ytriu	Y	39	88,92
Zinc	Zn	30	65,38
Zincroniu	Zr	40	91,22

REZULTATELE PROBLEMELOR

CAPITOLUL 1

1. $\Delta H = -44$ kcal
2. $\Delta H = -148$ kcal
3. $\Delta H = -151,8$ kcal
4. $\Delta H = -200$ kcal/mol
5. $\Delta H_f^0 = -66,3$ kcal/mol
6. $\mathcal{E}_{C\equiv C} = 194$ kcal/mol
7. $\Delta S = -7,2$ cal/grad — reacţia nu este spontană
8. $\Delta S^0 = 9,5$ cal/mol · grad
9. $\Delta G = 0,6$ kcal/mol — reacţia inversă este spontană
10. $\Delta G = -29,9$ kcal/mol — reacţia este spontană

CAPITOLUL 2

1. a) A → B este mai rapidă; b) 0,02 mol/l, 0,01 mol/l; c) concentraţia lui A se micşorează cu 0,1 mol/l
2. $n = 3$
3. $n = 0,67$
4. $k = 2,5 \cdot 10^{-6}\ s^{-1}$
5. $n = 1$
6. $m_{I^-} = m_{OCl^-} = m_{Cl^-} = m_{OI^-} = 1$; $n_{OCl^-} = n_{I^-} = 1$

   $n_{OH^-} = -1$ $\quad n_{Cl^-} = n_{OI^-} = 0$
7. $n = 1$ b) $-\dfrac{\Delta N}{\Delta t} = \lambda N$ (λ = const. de dezintegrare; N = numărul de nuclee de ${}^{14}_{6}C$)
8. a) $k = 2,12\left(\dfrac{mol}{l}\right)^{-3/2}(min)^{-1}$; b) $v = 1,2 \cdot 10^{-4}\left(\dfrac{mol}{l}\right)\cdot(min)^{-1}$
9. a) $\dfrac{\Delta[CO_2]}{\Delta t} = k \cdot [CO_2] \cdot [OH^-]$; b) $\dfrac{\Delta[CO_2]}{\Delta t} = 5,5 \cdot 10^{-3}\,\dfrac{mol}{l \cdot s}$

CAPITOLUL 3

1. 0,5 mol (cis-butenă) și 0,5 mol (trans-butenă)

2. 0,13 mol/l

3. a) $2\left(\frac{mol}{l}\right)^{-1}$; **b)** $0{,}045\ \frac{mol}{l}$

4. $K = 1{,}8 \cdot 10^{-5}\ \frac{mol}{l}$

5. $[H_3O^+] = 6 \cdot 10^{-4}\ \frac{mol}{l}$

6. $K = 3{,}8 \cdot 10^{-9}\ \frac{mol}{l}$

7. $[s] = 9{,}78 \cdot 10^{-7}\ \frac{mol}{l}$

8. $P_s = 1{,}96 \cdot 10^{-4}\left(\frac{mol}{l}\right)^2$

9. a) $[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] < P_{s_{CaSO_4}}$ nu se obține precipitat

b) $[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] > P_{s_{CaSO_4}}$ precipită

CAPITOLUL 4

1. $m = 400$ g

2. 81,3% N_2; 3,4% SO_2; 15,3% O_2

3. a) 18 l NH_3; 20,5 l N_2; 61,5 l H_2

b) 9l N_2; 27 l H_2 **c)** 29,5 l N_2; 88,5 l H_2

d) 59 l NH_3 **e)** $\eta = 30{,}6\%$

4. a) 20l NH_3 **b)** 20l N_2; 60 l H_2 **c)** 1/3

5. $8{,}85 \cdot 10^2$ kg

CAPITOLUL 5

1. $2{,}22 \cdot 10^{-5}$ mol/l; 9,35

3. 5,11

13. a) 3,82; 7,8

14. $2{,}4 \cdot 10^{-4}$

15. $1 \cdot 10^{-5}$

19. 7; 5,28; 11,5

---

3. $8,8 \cdot 10^{-7}$ mol/l; AgBr; $1,6 \cdot 10^{-7}$ mol/l; $Mg(OH)_2$

4. $3,9 \cdot 10^{-3}$ mol/l Mg^{2+}; $2,6 \cdot 10^{-3}$ mol/l PO_4^{3-}

5. $8,65 \cdot 10^{-3}$ g/l

7. **a)** $1,65 \cdot 10^{-4}$ mol/l; **b)** $1,5 \cdot 10^{-5}$ mol/l; $4,5 \cdot 10^{-8}$ mol/l

9. $7 \cdot 10^{-8}$ M

10. c < b < a < d < c

12. 2,77 g

Lei 6,50

